ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 4 AVRIL 1960.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS HACKSPILL.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

L'Académie est informée :

— d'une série de conférences sur la **Mécanique ondulatoire et la Biologie moléculaire**, qui auront lieu du 26 avril au 31 mai 1960 à l'Institut du Radium sous la présidence de M. **Louis de Broglie**;

— des **Assises nationales de la recherche, de la technique et de l'industrie**, qui se dérouleront à Mulhouse, du 29 avril au 2 mai 1960;

— du **Symposium on « Physical, chemical and biological methods in the study of high molecular weight carbohydrates »**, qui se tiendra à Edinburgh, du 12 au 14 juillet 1960, sous les auspices de la Société chimique de Londres;

— du premier **Congrès de l'Association française de calcul**, organisé à Grenoble, les 14, 15 et 16 septembre 1960.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° RAOUL HUSSON. *La voix chantée. Commande cérébrale des cordes vocales; classification chronaximétrique des tessitures; mécanismes protecteurs du larynx; analyse physiologique des techniques vocales et des grandes méthodes pédagogiques.* Préface de M. ANDRÉ MOULONGUET.

2° Ministère des Travaux publics (Liban). *Carte gravimétrique du Liban au* 1/200 000e établie d'après les mesures de PIERRE STAHL par JACQUES PLASSARD.

3° *COSPAR information bulletin.* March 1960. n° 1.

4° *Revista de la Universidad industrial de Santander* (Colombia). Vol. 1, n° 1.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

VOLCANOLOGIE. — *Composition des gaz volcaniques du lac de lave permanent du Nyiragongo (Congo belge).* Note (*) de MM. **Marcel Chaigneau, Haroun Tazieff** et **René Fabre.**

Une expédition du Centre National de Volcanologie de Belgique, en 1959, a échantillonné les gaz du lac de lave permanent du volcan Nyiragongo. Les analyses montrent un pourcentage relativement élevé en CO_2, des teneurs de 2,9 à 7,85 % en SO_2, 0,6 à 5,35 % en CO, 0,95 à 2,15 % en H_2, l'absence de CH_4 et, pratiquement de H_2S. L'examen des résultats confirme que l'usage d'un déshydratant à action rapide (P_2O_5) évite certaines interactions.

La disparition en 1924 du lac de basalte en fusion du Kilauea avait fortement entravé les recherches entreprises sur la phase gazeuse des émissions magmatiques [(1) à (4)]. La découverte d'un lac similaire (1948, volcan Nyiragongo, Congo belge) (5) permet d'amorcer une nouvelle série d'études de cet aspect fondamental du volcanisme.

La permanence à l'air libre d'un lac de roche à l'état fondu demeure inexpliqué. L'observation montre qu'il n'y a pas eu d'apport de lave fraîche au Nyiragongo entre 1948 (année de sa découverte) et 1959 (mission du Centre National de Volcanologie) : la superficie du lac s'est rétrécie de 35 000 à 29 200 m², et le niveau s'est abaissé de près de 50 m.

La perte d'énergie par radiation seule est estimée (6), (7) à $2{,}1 \cdot 10^8$ cal/s. Le débit total (7) à $3{,}5 \cdot 10^8$ cal/s. La convection qui affecte la matière d'un lac de lave étant vraisemblablement de caractère superficiel, et le transport d'énergie par conduction étant insignifiant, il est plausible que la phase gazeuse constitue le vecteur essentiel de la chaleur dissipée.

Au cours de la mission du Centre de Volcanologie, en 1959, le lac se trouvait à 430 m sous la lèvre du cratère, celui-ci composé de quatre puits emboîtés, dont le dernier s'était amorcé depuis la mission de l'année précédente. Les échantillons, analysés ici, ont été prélevés à trois types d'évents différents : 1° à 30 m au-dessus du lac de lave, dans une émission sous pression considérable, à flamme permanente (analyses 1, 3 à 6, 12); 2° à 1 m au-dessus du lac, dans une crevasse (rimaye) séparant la terrasse inférieure du ressaut vertical constituant l'amorce du puits n° 4 (analyses 2, 7 à 9); 3° à la surface même du lac (analyses 10, 11 et 13).

L'échantillonnage de gaz juvéniles, non contaminés par l'air ni par l'eau de surface, est difficile sinon impossible. Plus le point de prélèvement se trouve éloigné de la lave en fusion, plus les risques de conta-

Analyse n°.	Température (°C).	Type d'ampoule.	Hauteur (m).	CO_2.	SO_2.	CO.	N_2 + gaz rares.	H_2.	O_2.	H_2S.	H_2O.	$100 \times \frac{\text{Gaz rares}}{N_2}$.	$\frac{SO_2}{CO_2}$.	$\frac{CO_2 + SO_2}{N_2 + \text{gaz rares}}$.
1....	1020	2 rob. ss. r. (*)	30	87,35	3,35	5,35	1,65	1,90	0,40	–	n. d.	–	0,038	55,00
2....	970	»	1	84,95	4,05	3,85	4,55	2,25	0,35	–	n. d.	–	0,049	19,55
3....	990	»	30	76,40	5,80	4,55	10,55	1,75	0,95	–	n. d.	1,081	0,076	7,79
4....	990	»	30	72,70	3,70	4,50	14,10	1,90	3,10	–	n. d.	–	0,051	5,42
5....	1020	Vide + P_2O_5	30	72,10	7,85	4,25	14,50	1,30	–	–	–	1,114	0,108	5,51
6....	990	»	30	71,32	7,37	4,30	15,60	1,45	–	–	–	–	0,103	5,12
7....	970	»	1	68,00	6,40	3,40	20,20	1,40	0,60	–	–	–	0,094	3,68
8....	970	»	1	67,70	6,10	3,20	21,10	1,30	0,60	–	–	1,200	0,090	3,49
9....	970	»	1	61,75	5,25	0,60	31,20	0,95	–	0,25	–	–	0,084	2,15
10....	960	»	0	45,50	5,10	2,60	39,10	–	7,70	–	–	–	0,112	1,29
11....	960	»	0	45,30	5,00	2,60	39,30	–	7,80	–	–	1,125	0,110	1,28
12....	1020	Vide + CaC_2	30	40,90	4,40	2,45	8,30	0,75	–	–	43,20	–	0,107	5,46
13....	960	»	0	25,70	2,90	1,50	22,90	–	4,50	–	42,50	–	0,109	1,25

(*) 2 rob., ampoule à 2 robinets; ss. r., sans réactif.

Observations. — Estimations des conditions de prélèvement : E, excellentes; C, convenables; M, médiocres.

1 : E. Pression : plus. kg/cm². Moyenne de deux analyses. Présence d'acides polythioniques.

2. : C. Pression faible. Moyenne de deux analyses. Présence d'acides polythioniques.

3. : E. Pression : plus. kg/cm². Moyenne de deux analyses. Présence d'acides polythioniques.

4. : E. Pression : plus. kg/cm². Moyenne de trois analyses. Présence d'acides polythioniques.

5. : E. Pression : plus. kg/cm². Moyenne de deux analyses. Présence de soufre.

6. : Id.

7. : C. Pression faible. Évent à flammes vertes sporadiques (16 août 1959).

8. : *Id.*

9. : *Id.* (17 août 1959). Moyenne de deux analyses.

10. : M. Pression insignifiante. Température de la lave : 840 °C à 15 cm de profondeur

11. : *Id.*

12. : E. Pression : plus. kg/cm². Moyenne de deux analyses.

13. : M. Pression insignifiante. Température de la lave : 840 °C à 15 cm de profondeur.

mination sont grands. Par conséquent, nous avons cherché à opérer aussi près que possible de la lave. Cependant, des gaz semblaient devoir échapper, au moins partiellement, aux risques de contamination atmosphériques, Il s'agit de ceux qui fusent de façon permanente, depuis au moins 1948, d'une série d'évents situés dans le troisième puits (à 30 m au-dessus de la lave), si l'on considère la nature et la situation topographique de ces évents ainsi que leur pression. En fait, les échantillons prélevés là se sont avérés les moins contaminés. Ce paradoxe est explicable par la pression naturelle du dégagement; celle-ci, par contre, était très faible aux abords du lac dont notre équipement permettait l'approche, et l'aspiration artificielle ne pouvait, dans ces conditions, compenser l'insuffisance de pression naturelle.

Technique d'échantillonnage. — Les gaz ont été prélevés à l'aide d'un tube en acier inoxydable de 5 m de long raccordé à l'ampoule en verre pyrex par un tube en caoutchouc. Les ampoules utilisées étaient de quatre types différents : *a.* à deux robinets, d'une capacité de 2 000 ml, sans réactif; *b.* sous vide (230 à 250 ml), sans réactif; *c.* sous vide (230 à 250 ml) renfermant de l'anhydride phosphorique; *d.* sous vide (230 à 250 ml), contenant du carbure de calcium.

Avec les ampoules à deux robinets, on a procédé à un balayage préalable, pendant 5 à 10 mn, naturellement ou par pompage. Dans les autres cas, le balayage de la canalisation précédait évidemment le raccordement à l'ampoule en prenant soin de ne pas emprisonner d'air dans l'embout; et l'on poursuivait selon la technique décrite antérieurement ([8]). Cette méthode, malgré sa simplicité, s'est révélée satisfaisante.

Les analyses de gaz ont été faites selon la technique de P. Lebeau et A. Damiens que nous avons utilisée pour les prélèvements effectués au Mont Pelé (Martinique), à la Grande Soufrière de Basse-Terre (Guadeloupe) et au volcan d'Ambrym (Nouvelles-Hébrides) ([8]), ([9]). A ce sujet, il convient de souligner que, contrairement à l'opinion émise par A. Brun ([2]), l'usage du bioxyde de plomb est convenable pour l'absorption de l'anhydride sulfureux en présence d'anhydride carbonique à la température ordinaire. En outre, nous rappelons que la méthode analytique sur la cuve à mercure ne fait appel qu'à de très faibles quantités de réactifs par rapport aux volumes gazeux mis en œuvre. On élimine ainsi les causes d'erreur dues à la solubilité de certains gaz dans les réactifs, ce phénomène étant inévitable lorsqu'on utilise des appareils genre Orsat.

Dans le tableau ci-dessus, nous avons rassemblé : les résultats obtenus en les classant par teneur décroissante en anhydride carbonique, ainsi que les rapports : SO_2/CO_2, $SO_2 + CO_2/N_2 +$ gaz rares et $100 \times$ gaz rares/N_2. Les divers composés sont exprimés en volumes pour-cent, abstraction faite de la vapeur d'eau (sauf pour les analyses n°s 12 et 13) et du soufre libre.

La quantité de soufre recueilli dans l'ampoule n° 6 a permis, par application de la formule de Nerst, de calculer le pourcentage de vapeur de soufre contenu dans ce mélange au moment de l'émission. Pour cela, nous avons aussi tenu compte du volume de l'ampoule, et de la température prise au couple thermoélectrique. Trouvé : 2,4 %.

De plus, après extraction de la totalité des gaz, les solutions aqueuses, provenant du rinçage de la plupart des ampoules, ont été soumises à divers essais. Nous y avons constaté la présence de : Ca, Cl^-, NO_3^-, à l'état de traces. Pour l'anion SO_4^{--}, en quantités dosables, deux déterminations ont donné 5,9 et 6,1 mg pour les récipients d'une capacité voisine de 2 000 ml.

Enfin, il est important de signaler que les ampoules qui avaient contenu les gaz, en absence d'anhydride phosphorique, renfermaient des acides polythioniques qui ont été caractérisés par le chlorure de benzyl-ψ-thio-urée. On peut expliquer la présence de ces composés par une interaction entre l'eau, le soufre et l'anhydride sulfureux qui, par contre, est évitée dans le cas où les gaz sont immédiatement déshydratés.

L'examen du tableau fait principalement ressortir :

a. la présence constante d'anhydride carbonique à un pourcentage particulièrement élevé, d'anhydride sulfureux, d'oxyde de carbone et d'hydrogène (sauf, pour ce dernier, à la rimaye où les prélèvements sont riches en oxygène);

b. la présence d'une petite quantité d'hydrogène sulfuré en un seul lieu;

c. l'absence constante de méthane;

d. des teneurs en gaz rares voisins de celle de l'air atmosphérique;

e. le rapport SO_2/CO_2 est beaucoup plus faible pour les gaz conservés en absence d'anhydride phosphorique que pour ceux ayant subi une déshydratation rapide. Ce qui est en parfait accord avec la présence d'acides polythioniques formés à partir de l'anhydride sulfureux. La formation de ces acides thioniques a lieu dans un délai relativement court après le prélèvement ainsi que le montre la constance de composition des diverses fractions prélevées à partir d'une même ampoule durant deux mois.

(*) Séance du 28 mars 1960.

(1) F. Fouqué, *Santorin et ses éruptions*, Masson, Paris, 1879.
(2) A. Brun, *Recherches sur l'exhalaison volcanique*, Hermann, Paris, 1911.
(3) A. L. Day et E. S. Shepherd, *Bull. Géol. Soc. Amer.*, 24, 1913, p. 573-606.
(4) T. A. Jaggar, *Amer. J. Sc.*, 238, 1940, p. 313-353.
(5) H. Tazieff, *Bull. Soc. Belge Géol.*, 58, 1949, p. 165-172.
(6) J. Verhoogen, *I.P.N.C.B.*, 1, 1948, Bruxelles.
(7) A. H. Delsemme, *Académie des Sciences coloniales de Belgique* (sous presse).
(8) R. Fabre et M. Chaigneau, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 15.
(9) M. Chaigneau, H. Tazieff et R. Fabre, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1760.

(*Laboratoire des Gaz du C. N. R. S., Paris et Centre National de Volcanologie, Belgique.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Recherches sur la réaction déciduale expérimentale.*

Note de MM. **Robert Courrier** et **Alexandre Psychoyos**.

Diverses substances (progestérone, œstradiol, hyaluronidase, 48/80, novocaïne) instillées dans l'utérus de la Ratte castrée soumise à la progestérone provoquent la réaction déciduale. La novocaïne instillée dans l'utérus de la Ratte pseudo-gestante détermine la formation de beaux déciduomes.

L'étude de la réaction déciduale est entrée dans une phase nouvelle lorsque Shelesnyak ([1]) et Chambon ([2]) eurent affirmé que la muqueuse utérine, convenablement préparée par les hormones ovariennes, subissait la décidualisation sous l'influence de l'histamine. Le grand mérite de Shelesnyak fut de démontrer que la pyrathiazine, administrée par voie générale, provoque la métamorphose déciduale de l'endomètre sans que celui-ci ait été soumis au moindre traumatisme. Pour l'auteur israëlien, la pyrathiazine agirait dans ce cas par sa propriété de libérer l'histamine. Rappelons ici que R. Courrier et R. Kehl ([3]) ont constaté autrefois (1931) le fait suivant : l'injection sous-cutanée d'œstrogène détermine l'apparition de gaines déciduales périvasculaires dans l'utérus de lapin préparé par la progestérone et qui n'a pas subi d'irritation mécanique directe.

Nous nous proposons dans cette Note d'apporter quelques données nouvelles qui s'ajouteront aux faits importants que Shelesnyak et Chambon ont fait connaître l'un et l'autre.

Signalons tout d'abord les résultats fort différents qu'on peut obtenir avec la pyrathiazine chez la Ratte pseudo-gestante ou chez la Ratte castrée qui reçoit les hormones ovariennes. En voici un exemple : Shelesnyak injecte, en une seule fois dans le péritoine, 20 mg de pyrathiazine à des rattes qui sont au matin du 4e jour d'une pseudo-gestation; il produit de la sorte de très belles réactions déciduales. Pour notre part, nous choisissons des rattes à cycle normal, nous les castrons et nous leur injectons sous la peau 5 mg de progestérone par jour pendant 15 jours. Le 10e jour de ce traitement, nous leur administrons 20 mg de pyrathiazine dans le péritoine. Examinées au 16e jour, ces femelles ne présentent pas de réaction déciduale. Un résultat négatif semblable est enregistré si l'on ajoute à la progestérone 1 μg d'œstradiol par jour du 5e au 15e jour du traitement, ou simplement 1 μg d'œstradiol le 10e jour du traitement, 1 h avant l'administration de pyrathiazine. Dans un texte récent que nous a transmis M. Shelesnyak, nous trouvons l'expérience suivante un peu différente de la nôtre : des rattes sont castrées le 3e jour d'une pseudo-gestation; elles reçoivent ensuite 4 mg de progestérone par jour. La pyrathiazine donnée le 4e jour, c'est-à-dire le lendemain de la castration, ne détermine pas de déciduome; mais l'auteur enregistre

une réaction déciduale chez une seule des quatre femelles qui avaient reçu une injection d'œstrogène avant la pyrathiazine.

Relatons maintenant d'autres résultats que nous versons au dossier. Des rattes castrées reçoivent en injection sous-cutanée de 3 à 5 mg de progestérone par jour pendant 10 ou 15 jours. On leur instille de l'histamine (0,5 ou 1 mg) dans une corne utérine en opérant le 5e ou le 10e jour selon la durée de l'expérience. On découvre une fois sur six un petit déciduome local au point d'injection dans l'utérus. La même réaction est obtenue en remplaçant l'histamine par du sérum physiologique; nous rappellerons entre parenthèses que Chambon a provoqué la réaction déciduale en instillant du sérum physiologique à la ratte pseudo-gestante.

Si le traitement que nous donnons à la ratte castrée comporte non plus de la progestérone seule, mais une association de progestérone (3 mg) et d'œstradiol (1 μg) par jour pendant 10 jours, l'histamine instillée dans une corne au 5e jour conduit à un meilleur résultat : quatre déciduomes sur six expériences; trois d'entre eux sont limités au point d'instillation, mais le 4e est généralisé le long de la corne. Ces résultats concordent avec ceux de Chambon [2].

Nous avons instillé aussi d'autres substances dans l'utérus. Des rattes castrées reçoivent en injection sous-cutanée 5 mg de progestérone par jour pendant 10 jours. Le 5e jour, on instille 1 mg de progestérone dans une corne. On enregistre au 11e jour, six déciduomes volumineux sur six expériences; cinq d'entre eux sont localisés au point d'instillation, le 6e est généralisé à toute la corne. Si au lieu de progestérone c'est de l'œstradiol (0,5 μg) qu'on instille dans cette expérience, on obtient six déciduomes sur six expériences et trois sont généralisés.

L'instillation d'hyaluronidase (10 unités) donne cinq déciduomes sur six expériences; deux sont localisés à la piqûre et trois sont généralisés.

L'instillation de la substance 48/80 qui représente un puissant libérateur d'histamine, fournit sur six expériences, six réactions déciduales dont deux sont généralisées.

Nous pouvons constater dans certaines de ces expériences que la réaction déciduale peut se développer chez la Ratte castrée soumise à la progestérone et ne recevant pas d'œstrogène.

Nous signalerons enfin quelques résultats obtenus au moyen de la novocaïne qui est une substance ganglioplégique, douée d'un certain pouvoir antihistaminique. Au 4e jour d'une pseudo-grossesse, des rattes reçoivent 5 mg de novocaïne dans la corne utérine droite et 1 mg dans la corne gauche; on trouvera à droite cinq beaux déciduomes généralisés sur cinq expériences; à gauche la réaction est le plus souvent moins forte. En instillant de la novocaïne dans l'utérus de rattes castrées soumises à la progestérone, nous avons pu observer aussi une réaction déciduale, parfois généralisée.

Enregistrons pour le moment ces divers faits expérimentaux sur la réaction déciduale; ils viennent s'ajouter aux résultats intéressants acquis récemment par différents auteurs parmi lesquels nous citerons Shelesnyak, Chambon, Kehl, Mayer, Canivenc. Puissent-ils aider un jour à la compréhension du mécanisme de la nidation de l'œuf dans l'utérus.

(1) M. C. Shelesnyak, *Recent progress in hormone research*, 8, 1957, p. 269; *voir* aussi : P. F. Kraicer et M. C. Shelesnyak, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3213.

(2) Y. Chambon, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 1468; *C. R. Soc. Biol.*, séance de la Société de Poitiers, 19 décembre 1959 (sous presse).

(3) R. Courrier et R. Kehl, *C. R. Assoc. Anatomistes*, 26e Réunion, Varsovie, 1931, p. 144; *voir* aussi : R. Courrier et L. Chedid, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1001.

(*Morphologie expérimentale et Endocrinologie, Collège de France.*)

MÉCANIQUE. — *Vérification expérimentale de la théorie héréditaire des déformations plastiques.* Note (*) de M. **Gustavo Colonnetti.**

La théorie héréditaire des déformations plastiques, dont j'ai exposé les premiers développements dans ces *Comptes rendus* [1], nous a conduit à une révision des idées courantes sur la résistance des matériaux.

Au sujet, par exemple, des calculs pour le dimensionnement des éléments en béton armé, elle nous a conduit à reconnaître la nécessité de remplacer les diagrammes « contraintes-déformations » déduits de l'hypothèse d'un comportement parfaitement élastique du béton, par d'autres diagrammes tenant compte de son comportement élasto-plastique [2].

La nécessité d'un tel remplacement a été d'ailleurs reconnue même par les commissions d'étude du *Comité Européen du Béton.* Dans le rapport que le Président de la Commission pour la compression excentrée, M. Hubert Rusch, a présenté à Vienne en avril dernier [3], on remarque que, lorsqu'une poutre est sollicitée en flexion, ses différentes fibres longitudinales se trouvent déformées à des vitesses différentes qui sont proportionnelles à leur distance de l'axe neutre, et que de ces différentes vitesses de mise en charge il faut absolument tenir compte lorsqu'on veut déterminer la répartition des contraintes.

M. C. Rasch a proposé d'étudier, sur des prismes en compression simple, l'influence de la vitesse de déformation sur la forme de la courbe « contraintes-déformations ».

A cet effet des prismes identiques doivent être mis en charge à des vitesses différentes, ces vitesses étant maintenues constantes lors de chaque essai.

Des résultats de ces essais, réalisés à Munich, M. Rasch a déduit la loi de répartition des contraintes dans la zone comprimée d'une poutre fléchie, mettant en évidence la partie de la courbe « contraintes-déformations » située au-delà de la contrainte maximale.

Ses conclusions sont tellement conformes à celles qui découlent de la théorie héréditaire des déformations plastiques qu'on pourrait, dès maintenant, considérer cette théorie comme pleinement confirmée par l'expérience.

Il s'agit toutefois de résultats obtenus par voie indirecte, c'est-à-dire réunissant dans un seul diagramme les mesures effectuées dans des essais séparés

Il serait évidemment préférable d'atteindre les mêmes résultats par des déterminations directes, c'est-à-dire effectuées simultanément sur les différentes fibres d'une poutre. Ce qui est difficile à réaliser, mais non impossible, au moins dans certains cas particuliers.

Dans le cas, par exemple, d'une poutre métallique simplement fléchie,

on peut songer à la possibilité que les différentes fibres soient assemblées de telle façon qu'elles se déforment solidairement sous l'action de la sollicitation extérieure, mais qu'on puisse les rendre indépendantes immédiatement après déchargement de la poutre.

Une telle possibilité a été réalisée dans les laboratoires de l'Institut Dynamométrique de Turin.

Dans des poutres en cuivre électrolytique écroui, des fissures longitudinales très minces ont été préalablement pratiquées, limitées à la partie centrale de la poutre de manière que les différentes fibres restent engagées à travailler solidairement sous l'action d'une sollicitation à simple flexion appliquée aux extrémités de la poutre (*fig.* 1).

A poutre déchargée il suffira de séparer les fibres — en les sciant — de l'une des extrémités de la poutre (*fig.* 2) pour détruire tout état de coaction et réaliser, dans chaque fibre, la déformation plastique que la sollicitation extérieure y aura déterminée.

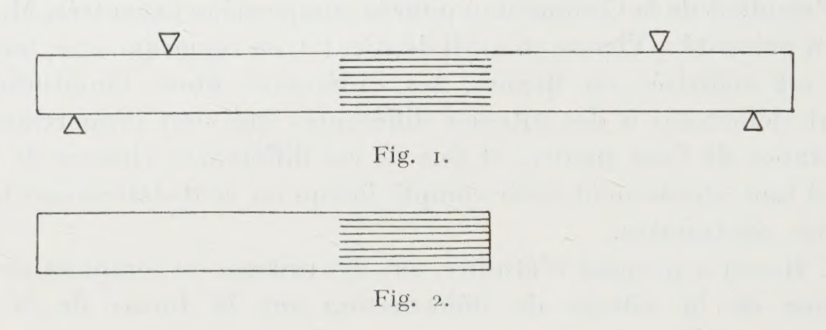


Fig. 1.

Fig. 2.

Des extensomètres électriques placés sur les différentes fibres permettent d'enregistrer, avec toute la précision désirable, les déformations, soit avant, soit après la destruction des liens existant entre elles.

On parvient ainsi à contrôler le cours de l'expérience, à constater la conservation des sections planes (même dans la zone fissurée), à reconnaître la formation d'un état de coaction et sa conservation après déchargement de la poutre, et enfin à mesurer les déformations plastiques dans les différentes fibres.

Par différence entre les déformations totales et les déformations plastiques on obtiendra la loi de répartition des déformations élastiques, et donc des contraintes.

Dans la figure 3 les résultats de l'expérience sont présentés superposés à ceux de la théorie [4].

L'état initial d'écrouissage (dû vraisemblablement au laminoir) est dénoncé par le petit déplacement de l'axe neutre et par une dissymétrie très marquée dans le comportement des fibres selon qu'elles sont sollicitées à traction ou à compression.

Dans la zone tendue les déformations élastiques (et donc les contraintes) vont croissant continuellement de l'axe neutre au bord de la section.

Toute différente est la loi de répartition des déformations élastiques dans la zone comprimée, où la contrainte maximale ne se vérifie plus au bord de la section, mais à l'intérieur de celle-ci.

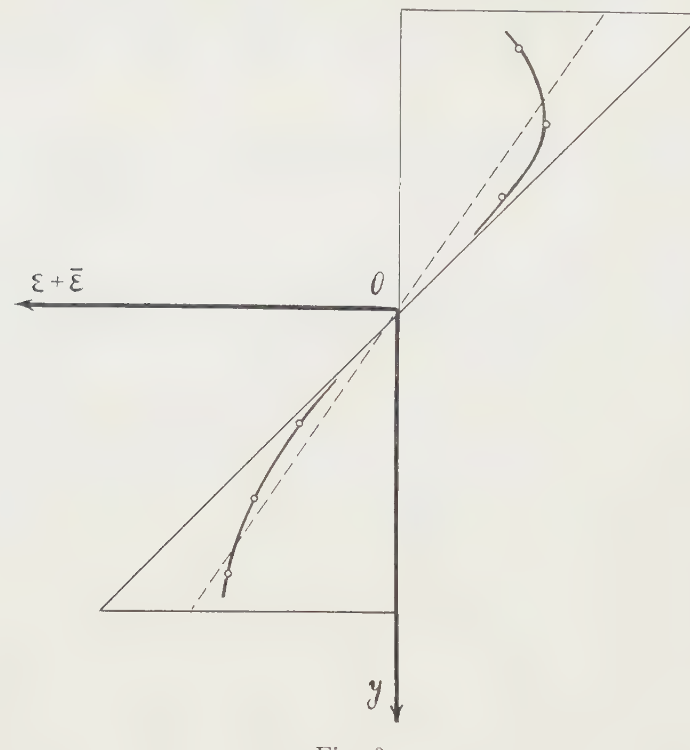


Fig. 3.

Dans l'un comme dans l'autre cas l'interprétation analytique peut se faire par des équations dont les coefficients seront immédiatement déduits des données de l'expérience ([5]).

(*) Séance du 14 mars 1960.

([1]) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 376, 561, 840, 897; 248, 1959, p. 2429, 3670 et 249, 1959, p. 599.

([2]) *Rend. Accad. Naz. Lincei*, Roma, 8e série, 25, 1958 et 26, 1959; *Ann. Inst. techn. du Bâtiment et des Travaux Publics*, Paris, n° 142, 1959; *Pontificiæ Academiæ Scientiarum Scripta varia*, n° 19, 1960.

([3]) Comité Européen du Béton (Secrétariat Permanent à Paris, 3, rue de Lutèce), *Bulletin d'Information*, n° 15, mars 1959.

([4]) Dans la figure 3 les résultats de l'expérience ont été désignés par des o. Suivant la théorie on les a interprétés par des courbes dont les équations sont du type :

$$\varepsilon = K_2 y^2 + K_3 y^3 + K_4 y^4.$$

([5]) Dans le cas particulier dont il s'agit (et à l'échelle adoptée dans la figure) on a eu pour la zone tendue :

$$K_2 = 0{,}275, \qquad K_3 = 0{,}029, \qquad K_4 = 0$$

et pour la zone comprimée :

$$K_2 = 0, \qquad K_3 = 0{,}0445, \qquad K_4 = 0{,}0103.$$

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

TOPOLOGIE. — *Homologie à coefficients dans un antifaisceau.*
Note (*) de M. **René Deheuvels**, présentée par M. Jean Leray.

Nous proposons une définition de l'homologie utilisant l'algorithme des foncteurs dérivés de Cartan-Eilenberg, et des antifaisceaux [1] comme coefficients. Elle satisfait à toutes les « bonnes » propriétés absentes de la théorie de Cech. Elle coïncide avec cette dernière dans le cas des espaces compacts avec coefficients dans un corps.

La possibilité de décrire les groupes de cohomologie d'un espace topologique X au moyen des dérivés du foncteur « section » agissant sur la catégorie des faisceaux sur X, a fait rentrer la cohomologie des espaces topologiques dans l'algorithme de Cartan-Eilenberg. Il était naturel de rechercher une description analogue de l'homologie des espaces (seule théorie homologique à ne pas avoir été intégrée dans la théorie générale).

La catégorie des faisceaux s'avérant impropre, le problème revenait donc à construire, relativement à un espace X, une catégorie, hypertrophie convenable de la catégorie des groupes abéliens, possédant suffisamment d'éléments projectifs, et d'y définir un foncteur, qui, avec ses dérivés, décrive l'homologie de l'espace.

Il est à remarquer que, dans le cas particulier des schémas simpliciaux, si la construction des groupes d'homologie et de cohomologie se prête immédiatement à l'extension à des systèmes de coefficients contravariants [à chaque simplexe s est attaché un groupe $\mathcal{A}(s)$, et à chaque couple $s \subset t$, un homomorphisme : $\mathcal{A}(s) \leftarrow \mathcal{A}(t)$; puisque s est une somme de simplexes contenus dans s], elle ne permet pas l'usage de coefficients covariants [$s \to \mathrm{A}(s)$ $s \subset t$ $\mathrm{A}(s) \to \mathrm{A}(t)$]. Un autre mode de construction de l'homologie d'un schéma simplicial devra donc se substituer à la définition classique.

Catégories $\mathrm{C}^+(\mathrm{E})$ *et* $\mathrm{C}^-(\mathrm{E})$ *sur un ensemble ordonné* E. — Soient E un ensemble ordonné, C une catégorie quelconque. Désignons par $\mathrm{C}^+(\mathrm{E})$ et $\mathrm{C}^-(\mathrm{E})$ les catégories des foncteurs covariants, resp. contravariants de E dans C (E est considéré comme une catégorie dont les morphismes sont les relations d'ordre). Si C est abélienne, il en est de même de $\mathrm{C}^+(\mathrm{E})$ et de $\mathrm{C}^-(\mathrm{E})$.

Théorème. — *Si* C *satisfait à la propriété* $\mathcal{P}$: *tout objet est image d'un objet projectif, ou* $\mathcal{I}$: *tout objet est sous-objet d'un objet injectif, il en est de même de* $\mathrm{C}^+(\mathrm{E})$ *et* $\mathrm{C}^-(\mathrm{E})$.

Preuve. — Soit $A \in C^+(E)$, et pour chaque $S \in E$, soit P^S un objet projectif d'image $A(S)$ [resp. I^S un objet injectif dont $A(S)$ est sous-objet]. Soient $P(S) = \bigoplus_{T \prec S} P^T$, $\Pi_{SS'}$ l'inclusion naturelle : $P(S') \to P(S)$ lorsque $S' \prec S$, φ_s l'épimorphisme naturel : $P(S) \to A(S)$. Les $P(S)$ et $\Pi_{SS'}$ forment un objet projectif P de $C^+(E)$ d'image A. Soient de même : $I(S) = \prod_{S \prec T} I^T$, $\iota_{SS'}$ l'épimorphisme naturel : $I(S') \to I(S)$ lorsque $S' \prec S$, ψ_S l'inclusion naturelle : $A(S) \to I(S)$. Les $I(S)$ et $\iota_{SS'}$ forment un objet injectif de $C^+(E)$ dont A est un sous-objet .

COROLLAIRE. — *Existence des foncteurs* Ext^n *dans* $C^+(E)$ *et* $C^-(E)$, *et de* Tor_n *lorsque le* $\otimes$ *existe dans* C.

Foncteurs recouvrements. — Nous supposons désormais qu'il existe dans E un élément plus grand que tous les autres : X, et que C est abélienne. Appelons recouvrement de E toute famille $\mathcal{R} = (R_i)_{i\in I}$ d'éléments de E telle que pour tout $S \in E$, il existe au moins un $R \prec S$, tel que $R \prec \mathcal{R}$, en notant $S \prec \mathcal{R}$ la propriété : $S \prec R_i \in \mathcal{R}$ et $E_{\mathcal{R}}$ l'ensemble ordonné formé des $S \prec \mathcal{R}$ et de X. Considérons les foncteurs

$$f_{\mathcal{R}} :\quad C^+(E)\,(\to C^+(E_{\mathcal{R}})) \to C :\quad A \to A_{\mathcal{R}} = \mathrm{Im}\Big[\bigoplus_{S \prec \mathcal{R}} A(S) \to A(X)\Big],$$

$$f^{\mathcal{R}} :\quad C^-(E)\,(\to C^-(E_{\mathcal{R}})) \to C :\quad \mathfrak{A} \to \mathfrak{A}^{\mathcal{R}} = \mathrm{Im}\Big[\mathfrak{A}(X) \to \prod_{S \prec \mathcal{R}} \mathfrak{A}(S)\Big],$$

$f_{\mathcal{R}}$ a ses dérivés à droite nuls et l'on peut noter ses dérivés à gauche : $L_n f_{\mathcal{R}}(A) = H_n(\mathcal{R}; A)$. $f^{\mathcal{R}}$ a ses dérivés à gauche nuls et l'on peut noter ses dérivés à droite : $R^n f^{\mathcal{R}}(\mathfrak{A}) = H^n(\mathcal{R}; \mathfrak{A})$.

Soient $A \in C^+(E)$, $S \in E$. Définissons $A_S \in C^+(E)$ par : $A_S(T) = A(S \cap T)$ et de même : $\mathfrak{A}_S(T) = \mathfrak{A}(S \cap T)$ en supposant que E soit maintenant un treillis. Les suites

$$\ldots \to \bigoplus A_{R_{i_0 i_1 \ldots i_p}} \xrightarrow{\partial} \ldots \xrightarrow{\partial} \bigoplus A_{R_{i_0 i_1}} \xrightarrow{\partial} \bigoplus A_{R_i} \to A \to 0,$$

$$0 \to \mathfrak{A} \to \prod \mathfrak{A}_{R_i} \xrightarrow{\partial} \prod \mathfrak{A}_{R_{i_0 i_1}} \xrightarrow{\partial} \ldots \to \prod \mathfrak{A}_{R_{i_0 i_1 \ldots i_p}} \xrightarrow{\partial} \ldots$$

(où $R_{i_0 i_1 \ldots i_p} = R_{i_0} \cap R_{i_1} \cap \ldots \cap R_{i_p}$) sont exactes sur tout élément $S \prec \mathcal{R}$, et sont des « résolutions » du type de Čech. Considérons les foncteurs :

$$f'_{\mathcal{R}} :\quad C^+(E) \to C :\quad A \to \mathrm{Coker}\Big[\bigoplus A(R_{ij}) \xrightarrow{\partial} \bigoplus A(R_i)\Big],$$

$$f'^{\mathcal{R}} :\quad C^-(E) \to C :\quad \mathfrak{A} \to \mathrm{Ker}\Big[\prod \mathfrak{A}(R_i) \xrightarrow{\partial} \prod \mathfrak{A}(R_{ij})\Big].$$

THÉORÈME. — *Les foncteurs* $f'_{\mathcal{R}}$ *et* $f'^{\mathcal{R}}$ *ont mêmes dérivés que* $f_{\mathcal{R}}$ *et* $f^{\mathcal{R}}$.

Ceci permet de comparer $H_n(\mathcal{R}; A)$ et $H^n(\mathcal{R}; \mathfrak{A})$ aux homologie et cohomologie du type de Čech correspondantes.

En même temps que le foncteur $f_{\mathcal{R}}$, considérons le foncteur $h_{\mathcal{R}} : A \to A(X)/A_{\mathcal{R}}$; entre les dérivés gauches de $f_{\mathcal{R}}$ et $h_{\mathcal{R}}$, on a naturellement $L_n h_{\mathcal{R}} = L_{n-1} f_{\mathcal{R}}$.

Si Φ est un filtre de recouvrements, le foncteur $h_\Phi = \varprojlim_{\Phi} h_{\mathcal{R}}$ fait correspondre à A le complété $\varprojlim_{\Phi} A(X)/A_{\mathcal{R}}$ de A(X) par la topologie que définissent sur lui le filtre des $A_{\mathcal{R}}$, $\mathcal{R} \in \Phi$. Si $h^{\mathcal{R}} = \varinjlim_{\Phi} f^{\mathcal{R}}$, on peut définir : $H_n^\Phi(E; A) = L_{n+1} h_\Phi(A)$ et $H_\Phi^n(E; \mathcal{A}) = R^n h^\Phi(\mathcal{A})$.

Homologie et cohomologie d'un espace topologique X. — Soit E un recouvrement de $\mathfrak{P}(X)$ tel que $X \in E$ (par exemple $E = \mathcal{O}$, ouverts de X, ou $E = \mathcal{F}$, fermés de X). On peut appliquer à $C^+(E)$ et $C^-(E)$, catégories des préfaisceaux, resp. des antifaisceaux d'objets de C sur E, ce qui précède.

a. Si X est un espace nœthérien, on peut considérer par exemple le recouvrement $\mathcal{R}$ de $\mathcal{F}$ que forment les fermés irréductibles propres. En particulier, si X est un schéma simplicial muni de la topologie dont les fermés sont, outre X, les réunions finies de simplexes (les fermés irréductibles propres sont les simplexes) : $H_n(\mathcal{R}; A)$ généralise l'homologie usuelle avec laquelle il coïncide lorsque A est constant, et $H^n(\mathcal{R}; \mathcal{A})$ est la cohomologie usuelle.

b. Posons $H_n^\Phi(X_E; A) = L_{n+1} h_\Phi(A)$. On obtient ainsi une théorie de l'homologie à coefficients dans les antifaisceaux qui jouit des propriétés des foncteurs dérivés. Lorsque Φ est le filtre de tous les recouvrements ouverts de X compact et $E = \mathcal{O}$, A un corps, l'objet précédent coïncide avec le $n^{\text{ième}}$ groupe d'homologie de Čech. De même $H_\Phi^n(X_E; \mathcal{A}) = R^n h^\Phi(\mathcal{A})$.

On obtient naturellement les morphismes, les suites exactes, les suites spectrales, et la dualité entre homologie et cohomologie auxquels on peut s'attendre.

(*) Séance du 28 mars 1960.

(1) J'ai utilisé dans [*Topologie d'une fonctionnelle* (*Ann. Math.*, 1955)] les antifaisceaux sous le nom de « faisceau inverse ». Le vocable « cofaisceau » suggérerait peut-être trop une dualité de définition avec les faisceaux, alors qu'en fait la définition est duale de celle des préfaisceaux.

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Limites projectives d'ensembles convexes et éléments extrémaux.* Note (*) de M. **Gustave Choquet**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On construit, par limite projective, une vaste classe de cônes convexes. Grâce aux notions de tranche et d'élément extrémal fort on montre que sur chacun de ces cônes les points extrémaux constituent un ensemble positivement total.

Les lettres $\mathcal{V}$, $\mathcal{V}_i$ désigneront toujours des espaces vectoriels topologiques.

Définition 1. — *Soit* $X \subset \mathcal{V}$; *ou appelle* tranche *de* X *toute intersection non vide de* X *avec un demi-espace affine ouvert de* $\mathcal{V}$.

On a une définition analogue pour les cônes de sommet O; par la suite nous abrègerons de même en énonçant les propriétés, tantôt pour les cônes convexes, tantôt pour les ensembles convexes.

Définition 2. — *Soit* $X \subset \mathcal{V}$ *et soit* $x \in X$; *on dit que* x *est un élément* extrémal fort *de* X *si les tranches de* X *contenant* x *constituent une base de voisinages de* x *dans* X.

On désigne par $\mathcal{E}_f$ (X) *l'ensemble de ces points* x.

Proposition 1. — *Soit* $X \subset \mathcal{V}$; *si* X *a une base dénombrable d'ouverts, ou si la topologie de* X *est définissable par un écart,* $\mathcal{E}_f$ (X) *est un* G_δ *de* X.

Proposition 2. — *Soit* $\mathcal{V}$ *séparé et* X *convexe* $\subset \mathcal{V}$. *Si* $\mathcal{E}$ (X) *désigne l'ensemble des points extrémaux de* X, *on a*

$$\mathcal{E}_f(X) \subset \mathcal{E}(X).$$

Cette proposition justifie le terme « extrémal fort ». On peut avoir $\mathcal{E}_f(X) \neq \mathcal{E}(X)$, même si X est un convexe fermé borné de l'espace de Hilbert; par contre on a l'égalité lorsque X est compact dans $\mathcal{V}$ localement convexe séparé.

De $\mathcal{E}$ (X) on sait seulement que c'est le complémentaire d'un ensemble analytique de X pour un X métrisable séparable analytique; lorsque X est de plus un K_σ, $\mathcal{E}$ (X) est un G_δ de X.

Proposition 3. — *Soit* $\mathcal{V}$ *localement convexe séparé,* $X \subset \mathcal{V}$ *et soit* X' *l'enveloppe convexe fermée de* X. *On a*

$$\mathcal{E}_f(X) \subset \mathcal{E}_f(X').$$

Lorsque X *est fermé, ces deux ensembles sont égaux.*

Proposition 4. — *Soit* X *convexe* $\subset \mathcal{V}$, *et* $x \in X$; *considérons les trois énoncés suivants :*

P_1. $x \in \mathcal{E}_f$ (X).

P_2. ($x \in \omega$ *ouvert*) $\Rightarrow$ ($x \notin$ *enveloppe convexe fermée de* $X \cap \complement\omega$).

P_3. *Pour tout ouvert* ω *contenant* x *et pour tout* $\varepsilon > 0$, *il existe un ouvert* ω'

contenant x, tel que pour toute mesure positive μ sur X, de masse totale 1 et de barycentre dans ω', on ait $\mu(\omega) > (1 - \varepsilon)$.

On a $P_1 \Rightarrow P_2$ et P_3; lorsque $\mathcal{V}$ est localement convexe séparé, les trois énoncés sont équivalents.

Dans P_3 les mots « mesure » et « barycentre » peuvent être compris dans le sens faible; ils s'appliquent en particulier aux mesures μ discrètes.

DÉFINITION 3. — *Soit $X \subset \mathcal{V}$; on dit que Y est* positivement total *dans X si $Y \subset X$ et si l'enveloppe convexe fermée de Y contient X.*

LEMME 1. — *Soit $A \subset \mathcal{V}$ et soit $X \subset A$;*

(X positivement total dans A) $\Rightarrow$ (toute tranche de A rencontre X);

Si $\mathcal{V}$ est localement convexe séparé, la réciproque est vraie.

COROLLAIRE. — *Soit $A \subset \mathcal{V}$ avec $\mathcal{E}_f(A)$ positivement total dans A. Pour toute structure uniforme sur A compatible avec la topologie de A, et pour toute tranche t de A, il existe des tranches t' arbitrairement petites telles que $\overline{t'} \subset t$.*

Limites projectives (rappel). — Soit I ordonné filtrant croissant, $(\mathcal{V}_i)_{i\in I}$ des espaces vectoriels topologiques séparés, et une famille d'applications linéaires continues $(\varphi_{ij})_{i\leq j} : \mathcal{V}_j \to \mathcal{V}_i$ telles que

$$(i \leq j \leq k) \Rightarrow (\psi_{ij} \circ \varphi_{jk} = \varphi_{ik} \quad \text{et} \quad \varphi_{ii} = \text{identité}).$$

Soit $\mathcal{V} =$ ensemble des (x_i) de $\prod_i \mathcal{V}_i$ tels que $\varphi_{ij}(x_j) = x_i$ pour tous $i \leq j$; pour toute famille (X_i) (où $X_i \subset \mathcal{V}_i$) la *limite projective* des X_i est $\mathcal{V} \cap \prod_i X_i$. Soit ψ_i l'application $(x_i) \to x_i$ de $\mathcal{V}$ dans $\mathcal{V}_i$; l'espace $\mathcal{V}$ est fermé dans $\prod \mathcal{V}_i$ et les $\overset{-1}{\psi_i}(\omega_i)$ (ω_i ouvert de $\mathcal{V}_i$) constituent une base de $\mathcal{V}$. Pour tout fermé X de $\mathcal{V}$, X est à la fois limite projective des $\psi_i(X)$ et des $\overline{\psi_i}(X)$. Les tranches de $\lim(X_i)$ sont les $\overset{-1}{\psi_i}(t_i)$ où t_i est une tranche de X_i.

DÉFINITION 4. — *Nous dirons que $X \subset \mathcal{V}$ est* faiblement complet *si la topologie affaiblie de $\mathcal{V}$ est séparée et si X est complet pour la structure uniforme correspondante.*

Par exemple si $\mathcal{V}$ est localement convexe séparé et si X est un compact ou un cône à base compacte, X est faiblement complet.

Toute limite projective d'ensembles faiblement complets l'est aussi, et tout X faiblement complet est limite projective de parties fermées d'espaces vectoriels de dimension finie.

Notation. — $\mathcal{R}$ désignera la classe des cônes $\mathcal{C}$ qui sont limite projective de cônes convexes à base compacte d'espaces localement convexe séparés.

PROPOSITION 5. — *Soit $\mathcal{C}$ un cône convexe d'un $\mathcal{V}$ localement convexe séparé : $(\mathcal{C} \in \mathcal{R}) \Leftrightarrow$ ($\mathcal{C}$ est saillant, faiblement complet, et le polaire $\mathcal{C}^0$ de $\mathcal{C}$ engendre le dual $\mathcal{V}^\star$ de $\mathcal{V}$).*

Exemple. — Tout cône convexe vaguement fermé de mesures de Radon ≥ 0 sur E localement compact.

Corollaire. — 1° $\mathcal{P}$ *est stable par limite projective.*

2° *Tout* $\mathcal{C} \in \mathcal{P}$ *est isomorphe à un cône vaguement fermé de mesures* $\geqq 0$ *sur un espace discret.*

On a des énoncés parallèles pour la classe $\mathcal{Q}$ des limites projectives de *suites* de cônes convexes à base compacte métrisable.

Proposition 6. — *Pour tout* $\mathcal{C} \in \mathcal{P}$ *on a :*

1° *Toute tranche t de* $\mathcal{C}$ *contient fortement des tranches t′ arbitrairement petites* (« *fortement* » *signifie que* $\overline{t'} \subset t$).

2° *Soit* x, x_i, y_i, $z_i \in \mathcal{C}$ $(i \in \mathrm{I})$ *et soit* $\mathfrak{U}$ *un ultrafiltre sur* I. *Si* $x_i \to x$ *suivant* $\mathfrak{U}$, y_i et z_i *convergent aussi. En particulier* $\mathcal{C} \cap (x - \mathcal{C})$ *est compact.*

3° $\mathcal{E}_f(\mathcal{C}) = \mathcal{E}(\mathcal{C})$.

La première propriété résulte du corollaire du lemme 1; la deuxième généralise, par limite projective, une propriété des cônes à base compacte; la troisième se déduit de la deuxième.

Corollaire. — *Pour tout* $\mathcal{C} \in \mathcal{Q}$, $\mathcal{C}$ *est métrisable complet et l'ensemble* $\mathcal{E}_f(\mathcal{C}) = \mathcal{E}(\mathcal{C})$ *est un* G_δ de $\mathcal{C}$, *positivement total dans* $\mathcal{C}$.

Ce corollaire s'applique en particulier aux cônes vaguement fermés de mesures $\geqq 0$ sur un espace localement compact à base dénombrable.

Remarque. — Contrairement à ce qui se passe pour les cônes à base compacte, il existe dans $\mathcal{Q}$ des cônes $\mathcal{C}_1$ et $\mathcal{C}_2$ tels que :

1° Tout hyperplan d'appui de $\mathcal{C}_1$ rencontre $\mathcal{C}_1$ en O seulement.

2° Aucun hyperplan d'appui de $\mathcal{C}_2$ ne rencontre $\mathcal{C}_2$ en O seulement.

Proposition 7. — *Soit* $\mathcal{V}$ *la limite projective d'une* suite d'*espaces vectoriels topologiques* $\mathcal{V}_n$; *soit* $\mathrm{X}_n \subset \mathcal{V}_n$ *et soit* X *la limite projective des* X_n. *Chacune des propriétés suivantes des* X_n *se transmet* (*séparément*) *à* X :

1° X_n *est homéomorphe à un espace métrique complet et* $\mathcal{E}_f(\mathrm{X}_n)$ *est positivement total dans* X_n (énoncé analogue pour les cônes).

2° X_n *est un cône convexe saillant et toute suite croissante majorée* (*resp. décroissante*) *de* X_n *converge.*

(*) Séance du 28 mars 1960.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur le produit de plusieurs fonctions pseudo-aléatoires. Application à la répartition modulo* 1. Note (*) de M. **Jean-Paul Bertrandias**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

On considère K fonctions appartenant à la classe $\mathcal{C}$, c'est-à-dire de la forme $f_i(\alpha_i t + \beta_i)$ $(i = 1, 2, \ldots, K)$ où

$$f_i(x) = \exp 2i\pi[\varphi_i(\hat{x})],$$

$\varphi_i(x)$ étant un polynome en x de degré $\nu_i \geqq 2$ dont le terme de plus haut degré a un coefficient irrationnel A_i et le symbole $\hat{x}$ désignant la partie entière de x. On pose $\underset{\vee}{x} = x - \hat{x}$.

Je me propose dans cette Note de démontrer le théorème suivant dont j'ai donné un cas particulier dans une Note précédente [1].

Théorème I. — 1° *La fonction de corrélation* $\Gamma_K(h)$ *du produit* $H_K(t)$ *des* K *fonctions* f_i *existe et est continue.*

2° *La fonction* $H_K(t)$ *est pseudo-aléatoire, sauf peut-être lorsque les conditions suivantes sont réalisées simultanément :*

a. $\nu_1 = \nu_2 = \ldots = \nu_H = \nu > \nu_{H+1} \geqq \nu_{H+2} \ldots \geqq \nu_K$ $(H \geqq 2)$.

b. Il existe des nombres entiers p_j *et* ρ_j *tels que*

$$\begin{aligned}
A_1 p_1^{\nu} + A_2 p_2^{\nu} + \ldots + A_{j_1-1} p_{j_1-1}^{\nu} &= \rho_1,\\
A_{j_1} p_{j_1}^{\nu} + \ldots\ldots\ldots + A_{j_2-1} p_{j_2-1}^{\nu} &= \rho_2,\\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots&\\
A_{j_G} p_{j_G}^{\nu} + \ldots\ldots\ldots + A_H p_H^{\nu} &= \rho_{G+1}.
\end{aligned}$$

c. Les H *premiers* α_i *sont tels que*

$$\frac{\alpha_1}{p_1} = \frac{\alpha_2}{p_2} = \ldots = \frac{\alpha_{j_1-1}}{p_{j_1-1}}, \qquad \frac{\alpha_{j_1}}{p_{j_1}} = \ldots = \frac{\alpha_{j_2-1}}{p_{j_2-1}}, \qquad \ldots, \qquad \frac{\alpha_{j_G}}{p_{j_G}} = \ldots = \frac{\alpha_H}{p_H}.$$

On calcule d'abord $\Gamma_K(h)$ qu'il est facile de mettre sous la forme

$$\Gamma_K(h) = \int_0^1 \gamma(h, \xi)\, d\xi,$$

où

$$\gamma(h, \xi) = \lim_{N \to \infty} \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \exp 2i\pi \sum_{i=1}^{K} \left[\varphi_i\left(\widehat{\alpha_i n + \alpha_i \xi + \alpha_i h + \beta_i}\right) - \varphi_i\left(\widehat{\alpha_i n + \alpha_i \xi + \beta_i}\right)\right].$$

On pose ensuite

$$\varphi'_{\Delta_i}(n) = \sum_{i=1}^{K} \left(\widehat{\alpha_i h} + \delta_i\right) \nu_i \varphi'_i\left(\widehat{\alpha_i n + \alpha_i \xi + \beta_i}\right),$$

où $\varphi'(y) = [\varphi(x + y) - \varphi(x)]/\nu_i$ est un polynome de premier terme $A_i y^{\nu_i - 1}$ et où $\delta_i = 0$ ou $= 1$ suivant que $x_i(n) = \underbrace{\alpha_i n + \alpha_i \xi + \beta_i}$ est $<$ ou $\geqq$

à $1 - \alpha_i h$, donc suivant que le point X (n) de coordonnées $x_i(n)$ appartient à certains parallélépipèdes P_j. On a

$$\gamma(h, \xi) = \sum_{j=1}^{2^k} \lim_{N \to \infty} \frac{1}{N} \sum_{X(n) \in P_j}^{n<N} \exp 2 i \pi \varphi'_{\Delta_j}(n) = \sum_{j=1}^{2^k} M_{P_j}.$$

On cherche alors des conditions suffisantes pour que les moyennes M_{P_j} soient nulles en utilisant le lemme suivant :

LEMME I. — *Une condition suffisante pour que les moyennes* M_{P_j} *soient nulles, est que les moyennes*

$$M_{L_i} = \lim_{N \to \infty} \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \exp 2 i \pi \left[\varphi'_{\Delta_j}(n) + \sum_{i=1}^{K} l_i(\alpha_i n + \alpha_i \xi + \beta_i) \right]$$

soient nulles quels que soient les entiers l_i.

Pour que M_{P_j} soit nulle, il suffit donc que les fonctions en escalier $\exp 2 i \pi \left[\varphi'_{\Delta_j}(\hat{t}) + \sum_{i=1}^{K} l_i \left(\alpha_i \hat{t} + \alpha_i \xi + \beta_i\right) \right]$ aient une moyenne nulle. Pour cela il suffit [2] que leurs fonctions de corrélation $\Gamma_{K, \Delta_j}(h_1)$ existent pour tous les h_1 entiers et ou bien que leur moyenne soit nulle ou bien que $\Gamma_{K, \Delta_j}(h_1) = 0$ pour $h_1 \geqq H_1 \geqq 1$. Le calcul de $\Gamma_{K, \Delta_j}(h_1)$ fait intervenir des fonctions $\varphi''_{\Delta_j \Delta'_j}(n)$ obtenues à partir de $\varphi'_{\Delta_j}(n)$ comme φ'_{Δ_j} à partir de $\sum_{i=1}^{K} \varphi_i(n)$. On continue le raisonnement sur $\varphi''_{\Delta_j \Delta'_j}(n)$ jusqu'à obtenir des moyennes $\mathfrak{M}_2$ ou $\mathfrak{M}_1$ de polynomes ne comportant que des termes du second ou du premier degré qu'on étudie en utilisant le lemme suivant :

LEMME II. — *Une condition suffisante pour que les moyennes*

$$\lim_{N \to \infty} \frac{1}{N} \sum_{X(n) \in P_j}^{n<N} \exp 2 i \pi \left[\psi(n) + \sum_{i=1}^{K} \theta_i \underline{\alpha_i n + \alpha_i \xi + \beta_i} \right]$$

soient nulles (ou existent) est que les moyennes

$$\lim_{N \to \infty} \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \exp 2 i \pi \left[\psi(n) + \sum_{i=1}^{K} l_i(\alpha_i n + \alpha_i \xi + \beta_i) \right]$$

soient nulles quels que soient les entiers l_i *(ou existent pour tous les* l_i *et soient nulles, sauf peut-être pour un nombre fini de* l_i*).*

On suppose maintenant que le théorème I est vrai pour tous les entiers $K \leqq J - 1$ et l'on va montrer qu'il est vrai pour $K = J$.

On vérifie d'abord sans peine que si $\Gamma_K(h)$ existe, elle est continue en $h = 0$, donc continue pour tout h [3].

On posera dans tous les cas $\alpha_J = 1$ et $\beta_J = 0$ et l'on montrera que, dans les cas où $\Pi_J(t)$ doit être pseudo-aléatoire, les moyennes $M_{P_j} = M^*_{P_j}$ conte-

nant effectivement un terme en φ'_J sont nulles. Comme les autres moyennes interviennent dans le calcul de $\Gamma_{J-1}(h)$, elles existent et l'on pourra conclure que $\Pi_J(t)$ est pseudo-aléatoire.

1° $\nu_J > \nu_1 \geqq \nu_2 \geqq \ldots \geqq \nu_{J-1}$: On utilise les moyennes $\mathfrak{M}_2$ et le lemme II.

2° $\nu_J = \nu_1 = \nu_2 = \ldots = \nu_{J'} > \nu_{J'+1} \geqq \ldots \geqq \nu_{J-1}$:

a. α_J n'est pas commensurable avec $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_{J'}$.

On utilise les moyennes $\mathfrak{M}_1$ et le lemme II, puis on montre que les moyennes obtenues sont nulles par une méthode analogue à celle utilisée dans (1).

b. α_J est commensurable avec un α_i : $\alpha_1/\alpha_J = p_1/p_J$.

On étudie directement $\Pi_J(t)$. Le changement de variable $r = t/p_J$ permet de se ramener au cas $K = J - 1$.

3° $\nu_J < \nu_1$: Si l'on cherche à utiliser les moyennes $\mathfrak{M}_1$ on obtient les mêmes conclusions que s'il n'y avait pas de termes en J.

Comme le théorème est valable pour $K = 1$ (2), il est donc valable pour tout K.

La méthode de démonstration du théorème I peut facilement être complétée pour démontrer le théorème suivant :

Théorème II. — *Dans les hypothèses du théorème I, la suite*

$$u_n = \varphi_1(\widehat{\alpha_1 n + \beta_1}) + \varphi_2(\widehat{\alpha_2 n + \beta_2}) + \ldots + \varphi_K(\widehat{\alpha_K n + \beta_K})$$

est uniformément répartie modulo un, sauf peut-être si ν_i, A_i et α_i vérifient simultanément les conditions a, b, c.

(*) Séance du 28 mars 1960.

(1) J.-P. Bertrandias, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 263.

(2) J. Bass, *Bull. Soc. math. Fr.*, 87, 1959, p. 1.

(3) N. Wiener, *The Fourier Integral and certain of its applications*, New-York, Dover, 1933.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Fonctions presque périodiques, fonctions pseudo-aléatoires, moyennes de fonctions.* Note (*) de M. **Jean Bass**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

En vue d'applications à la Mécanique des fluides turbulents, M. Kampé de Fériet a posé le problème suivant : à toute fonction $f(t)$ appartenant à une certaine classe, attacher une fonction $\bar{f}(t)$ dite *moyenne* de f, qui satisfasse aux axiomes suivants :

$$(1)\quad \left\{\begin{array}{l} \overline{f+g}=\bar{f}+\bar{g}, \qquad \overline{af}=a\bar{f}, \qquad \bar{a}=a, \qquad \overline{\bar{f}g}=\bar{f}\,\bar{g} \\ \qquad\qquad (a, \text{ constante quelconque}). \end{array}\right.$$

La recherche de solutions de (1), autres que des constantes où l'identité $\bar{f}=f$, a fait l'objet de travaux de divers auteurs [1]. Je me propose d'indiquer ici un procédé pour construire des moyennes satisfaisant à (1), et applicables à des problèmes concrets.

Définitions et hypothèses. — Soit $\theta_k(t)$ un ensemble de fonctions complexes, bornées, définies pour $t>0$, constituant un groupe multiplicatif G, et admettant une moyenne temporelle (constante)

$$\bar{\bar{\theta}}_k=\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T\theta_k(t)\,dt.$$

Soit $\mathfrak{A}$ un anneau de fonctions complexes, bornées, définies pour $t>0$, contenant les constantes, et tel que G et $\mathfrak{A}$ n'aient d'autre élément commun que l'unité.

Soit $\mathcal{E}$ l'anneau des fonctions de la forme

$$(2)\qquad f(t)=\sum_{k=1}^{r}c_k(t)\,\theta_k(t), \qquad c_k(t)\in\mathfrak{A}.$$

Définissons la *moyenne* $\bar{f}$ de f (en général fonction de t) par

$$(3)\qquad \bar{f}(t)=\sum_k c_k(t)\,\bar{\bar{\theta}}_k.$$

Si $g(t)=\sum_k\gamma_k(t)\,\theta_k(t)$, $\gamma_k\in\mathfrak{A}$, est une seconde fonction de $\mathcal{E}$, on a

$$(4)\qquad \bar{f}(t)\,g(t)=\sum\bar{\bar{\theta}}_k c_k(t)\,\gamma_l(t)\,\theta_l(t).$$

La fonction $\bar{f}g$ est du type (2) et l'on doit poser

$$(5)\qquad \overline{\bar{f}(t)\,g(t)}=\sum\bar{\bar{\theta}}_k\bar{\bar{\theta}}_l\,c_k(t)\,\gamma_l(t).$$

Théorème. — *Si* G *et* $\mathfrak{A}$ *sont tels que la condition* $|f(t)|<\varepsilon$ *entraîne*

$|\bar{f}(t)| < \eta(\varepsilon)$, *où* $\eta(\varepsilon)$ *tend vers zéro avec* ε *(condition topologique), les moyennes* (3) *des fonctions* $f \in \mathcal{E}$ *sont bien définies et vérifient les axiomes* (1).

La condition topologique, implique que, si $f = 0$, $f = 0$. Par suite, à une fonction $f \in \mathcal{E}$, il correspond une seule représentation (2) et une seule moyenne (3).

Exemple 1 : *Fonctions presque périodiques.* — Soit α un nombre irrationnel. j et k étant des paramètres entiers, soit $\mathcal{E}$ l'ensemble des polynomes trigonométriques à coefficients complexes de la forme

$$f(t) = \sum_{jk} c_{jk} \exp 2i\pi(j + \alpha k)\, t. \tag{6}$$

On pose

$$f(t) = \sum_{j} c_{j_0} \exp 2i\pi jt. \tag{7}$$

La condition topologique résulte de la formule

$$c_{jk} = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(t) \exp 2i\pi(-j - \alpha k)\, t\, dt.$$

Enfin $f(t)$ est dérivable, et $\overline{df/dt} = (d/dt)\bar{f}$.

Exemple 2 : *Fonctions pseudo-aléatoires* ([2]). — Soit α un nombre irrationnel. Soit $\varphi(t) = At^{\nu} + \ldots$ un polynome de degré $\nu \geq 2$, A irrationnel. Soit $\mathcal{E}$ l'ensemble des fonctions

$$f(t) = \sum_{jk} c_{jk} \exp 2i\pi\left[\varphi\left(\widehat{jt}\right) + \varphi\left(\widehat{\alpha kt}\right)\right] \qquad (j,\, k \leq r), \tag{8}$$

où les c_{kl} sont des constantes complexes, et où la notation $\hat{z}$ désigne la partie entière de z. Posons

$$\overline{f(t)} = \sum_{j} c_{j_0} \exp 2i\pi\varphi\left(\widehat{jt}\right). \tag{9}$$

Il résulte d'un théorème de M. Bertrandias ([3]) que f est pseudo-aléatoire. En introduisant une seconde fonction $g(t)$ définie par les coefficients γ_{jk}, on satisfait aux axiomes (1) en posant

$$\overline{f(t)\, g(t)} = \sum c_{k_0} \gamma_{j_0} \exp 2i\pi\left[\varphi\left(\widehat{kt}\right) + \varphi\left(\widehat{jt}\right)\right]. \tag{10}$$

Enfin la condition topologique se ramène au théorème suivant :

THÉORÈME. — *Soit*

$$h(t) = \sum_{jk} c_{jk} \exp 2i\pi\left[\varphi\left(\widehat{jt}\right) + \varphi\left(\widehat{kt}\right)\right] \qquad (j,\, k \leq r). \tag{11}$$

Si $|h(t)| < \varepsilon$, *alors* $|c_{kr}| < \sqrt{8r}\,\varepsilon$, *et* c_{jk} *tend vers zéro avec* ε.

Démonstration. — On choisit successivement $t = n$ et $t = n + (1/r)$,

n entier. On voit que

$$(12)\qquad h\left(n+\frac{1}{r}\right)-h(n)=A_n\left\{\sum_{k=1}^{r-1}(c_{kr}+c_{rk})\exp 2i\pi\varphi(kn)\right.$$
$$\left.+c_{rr}[\exp 2i\pi\varphi(rn)+\exp 2i\pi\varphi(rn+1)]\right\},$$

où

$$A_n=\exp 2i\pi\varphi(rn)\{\exp 2i\pi[\varphi(rn+1)-\varphi(rn)]-1\}.$$

La suite $u_n=\varphi(rn+1)-\varphi(rn)$ est équirépartie mod 1. Soit C_η l'ensemble des $n\leq N$ tels que $0<\eta<u_n<1-\eta<1$, mod 1. Soit C'_η l'ensemble complémentaire. On a, pour $n\in C_\eta$,

$$|A_n|\geq|\exp 2i\pi\eta-1|=2\sin\pi\eta\geq 4\eta.$$

k étant fixé $<r$, on prend les moyennes des deux membres de (12), pour $n\in C_\eta$, après division par A_n. Au premier membre, on trouve

$$(13)\qquad \frac{1}{N}\sum_{n\in C_\eta}\frac{1}{A_n}\left[h\left(n+\frac{1}{r}\right)-h(n)\right]\exp[-2i\pi\varphi(kn)],$$

quantité dont le module est $<2\varepsilon/4\eta$. Au second membre apparaissent $2r$ sommes trigonométriques de la forme

$$\frac{1}{N}\sum_{n\in C_\eta}=\frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N}-\frac{1}{N}\sum_{n\in C'_\eta}.$$

Le second terme est majoré par $4r\eta$. Quand $N\to\infty$, le premier tend vers c_{kr}. Finalement,

$$(14)\qquad |c_{kr}|<4r\eta+\frac{\varepsilon}{2\eta}.$$

Si l'on choisit $\eta=\sqrt{\varepsilon/8r}$, on a $|c_{kr}|<\sqrt{8r\varepsilon}$.

En retranchant de $h(t)$ les termes déjà majorés correspondant à l'indice r, on montre de même que les coefficients c_{kr-1} sont petits avec ε, et ainsi de suite pour tous les coefficients.

Remarque. — Le calcul des coefficients d'un polynome pseudo-aléatoire tel que (11) à deux indices ne peut pas se faire à partir de conditions d'orthogonalité, comme dans le cas d'un seul indice. Si par exemple $\varphi(t)=At^\nu$, la contribution à la moyenne

$$\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T h(t)\exp 2i\pi\left[-\varphi\left(\widehat{jt}\right)-\varphi\left(\widehat{kt}\right)\right]dt$$

peut provenir de plusieurs coefficients $c_{j'k'}$, ceux pour lesquels $j'^\nu+k'^\nu=j^\nu+k^\nu$. On connaît des cas où cette équation a d'autres solutions que $j'=j$, $k'=k$.

(1) J. Kampé de Fériet, *Rendiconti del Seminaro Matematico et Fisico di Milano*, 27, 1955-1956, p. 1; G. Birkhoff, *Colloque d'algèbre et de théorie des nombres*, Paris, 1949, p. 149; Mme Dubreil-Jacotin, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1136.

(2) J. Bass, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 87, 1959, p. 1.

(3) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2498.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Les moyennes invariantes des solutions de quelques équations aux dérivées partielles.* Note (*) de M. **Matthias Matschinski**, présentée par M. Henri Villat.

1° Soit φ_m, une fonction de m variables y_k $(1 \leq k \leq m)$. Pour construire une moyenne de φ_m on remplace comme toujours les y_k par $y_k + x_k$ et on accomplit l'intégration dans un domaine donné (*voir* plus bas) de x_k. Si l'on considère ces m variables comme les coordonnées cartésiennes rectangulaires d'un espace m-dimensionnel, on se persuade facilement qu'il n'y a que deux moyennes *invariantes* de cette fonction φ_m, à savoir : $\bar{\varphi}_m$, moyenne étendue sur le domaine $\overline{\varpi}$ des x_k tels que $\sum_{k=1}^{m} x_k^2 = R^2$ et $\bar{\bar{\varphi}}_m$, moyenne étendue sur $\bar{\bar{\varpi}}$, domaine correspondant à la condition $\sum_{k=1}^{m} x_k^2 \leq R^2$, R étant un paramètre de valeur fixe. Ainsi

$$(1)\qquad \bar{\varphi}_m = \frac{1}{S}\int \overset{m-1 \text{ fois}}{\underset{\text{dans } \varpi}{\cdots\cdots\cdots}} \int \varphi_m\, ds, \qquad \bar{\bar{\varphi}}_m = \frac{1}{V}\int \overset{m \text{ fois}}{\underset{\text{dans } \varpi}{\cdots\cdots}} \int \varphi_m\, dv = \frac{m}{R^m}\int_0^R \bar{\varphi}\, r^{m-1}\, dr,$$

où S est l'hypersurface correspondant à $\overline{D}$; V est l'hypervolume de $\overline{D}$ et ds et dv, les éléments différentiels correspondants. Ces deux moyennes ne sont pas indépendantes ; la moyenne $\bar{\bar{\varphi}}_m$, correspondant à l'hypersphère $\overline{D}$, s'obtient par addition des moyennes $\bar{\varphi}_m$ correspondant aux couches sphériques des épaisseurs dr infiniment minces $\left(\text{dont les volumes sont } r\,dr = \sqrt{\sum_{k=1}^{m} x_k^2}\, dr \text{ pour } 0 \leq r \leq R\right)$. Dans le domaine des solutions de l'équation potentielle $\Delta\varphi_m = 0$, la propriété très importante, que ces moyennes ($\bar{\varphi}_m$ et $\bar{\bar{\varphi}}_m$) sont égales à la valeur de la fonction même ($\bar{\varphi}_m$) dans le centre de la sphère (ou respectivement de l'hypersphère), est bien connue : $\bar{\varphi}_m = \varphi_m$ et $\bar{\bar{\varphi}} = \varphi_m$. Il existe de très différentes et de très nombreuses généralisations de cette propriété pour les solutions d'équations autres que celle de Laplace : elles constituent le thème de cette Note. Toutes les moyennes considérées ici sont des moyennes « *mobiles* »; elles dépendent de R et des coordonnées y_k du centre de l'hypersphère mentionnée.

2. Supposons que dans l'intérieur et sur la surface de l'hypersphère de rayon R la fonction considérée φ_m soit développable en série de Maclaurin suivant les puissances des x_k. Introduisons autour du centre de l'hypersphère les coordonnées « hypersphériques » : $r = \sqrt{\sum_{k=1}^{m} x_k^2}$ et les angles θ_1, θ_2, ..., θ_{m-1} et remplaçons les x_k dans la série de Maclaurin par leurs

expressions en r, θ_1, θ_2, ..., θ_{m-1}. Les moyennes $\overline{\varphi}_m$ et $\overline{\overline{\varphi}}_m$ étant invariantes sont exprimées par le laplacien Δ et ses itérations, seules invariantes linéaires composées des dérivées

$$(2)\quad \overline{\varphi}_m = \sum_{n=1}^{\infty} C_{m,2n} R^{2n} \Delta^n \varphi_m \qquad \text{et} \qquad \overline{\overline{\varphi}}_m = \sum_{1=n}^{\infty} \frac{m}{2n+m} C_{m,2n} R^{2n} \Delta^n \varphi_m, \qquad \Delta\varphi = \sum_{k=1} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_k^2}.$$

En effectuant l'intégration pour toutes les valeurs correspondant aux domaines indiqués dans 1, on trouve $C_{m,0} = 1$,

$$(3)\quad \left\{ \begin{aligned} C_{m,2n} &= \frac{\left\{ \overbrace{\int \cdots\cdots \int}^{m-1 \text{ fois}} \sin^{2n}\theta_1 \cos^{m-2}\theta_1 \cos^{m-3}\theta_2 \ldots \times \cos^2\theta_{m-3} \cos\theta_{m-2}\, d\theta_1\, d\theta_2 \ldots d\theta_{m-2}\, d\theta_{m-1} \right\}}{\left\{ (2n)! \overbrace{\int \cdots\cdots \int}^{m-1 \text{ fois}} \cos^{m-2}\theta_1 \cos^{m-3}\theta_2 \ldots \times \cos^2\theta_{m-3} \cos\theta_{m-2}\, d\theta_1\, d\theta_2 \ldots d\theta_{m-2}\, d\theta_{m-1} \right\}} \\ &= \frac{1}{2.4.6\ldots(2n).m(m+2)(m+4)\ldots(m+2n-2)}. \end{aligned} \right.$$

On a $m\, C_{m,2n} = (2n+m)\, C_{m+2,2n}$ et par conséquent d'après (3) : $\overline{\overline{\varphi}}_m = \overline{\varphi}_{m+2}$. Les séries qui déterminent les moyennes $\overline{\varphi}_m$ et $\overline{\overline{\varphi}}_m$, données ici explicitement [(2), (3)] peuvent être exprimées par des opérations symboliques [1], par exemple par la fonction de Bessel : $\mathcal{J}_{\frac{n}{2}-1}$ et d'argument imaginaire

$$(4)\qquad \overline{\varphi} = \left(\frac{R^2\Delta}{4}\right)^{\frac{2-m}{4}} \left(\frac{m}{2} - 1\right)!\, \mathcal{J}_{\frac{m}{2}-1}(iR\sqrt{\Delta})\, \varphi_m, \qquad \ldots.$$

3. Récrivons les résultats acquis sous la forme explicite pour les valeurs numériques de $m = 2, 3, 4, 5$, correspondant aux espaces qu'on rencontre le plus souvent dans les Applications

$m = 2$ (cas bidimensionnel)

$$\left\{ \begin{aligned} \overline{\varphi}_2 &= \mathcal{J}_0(iR\sqrt{\Delta})\,\varphi_2 = \varphi_2 + \frac{R^2}{2^2}\Delta\varphi_2 + \frac{R^4}{2^2.4^2}\Delta\Delta\varphi_2 + \frac{R^6}{2^2.4^2.6^2}\Delta\Delta\Delta\varphi_2 + \ldots, \\ \overline{\overline{\varphi}}_2 &= \frac{2}{R\sqrt{\Delta}}\mathcal{J}_1(iR\sqrt{\Delta})\,\varphi_2 = \varphi_2 + \frac{R^2}{2.4}\Delta\varphi_2 + \frac{R^4}{2.4.4.6}\Delta\Delta\varphi_2 + \frac{R^6}{2.4.6.4.6.8}\Delta\Delta\Delta\varphi_2 + \ldots; \end{aligned} \right.$$

$m = 3$ (cas tridimensionnel)

$$\left\{ \begin{aligned} \overline{\varphi}_3 &= \frac{\operatorname{sh} R\sqrt{\Delta}}{R\sqrt{\Delta}}\varphi_3 = \varphi_3 + \frac{R^2}{3!}\Delta\varphi_2 + \frac{R^4}{5!}\Delta\Delta\varphi_3 + \frac{R^6}{7!}\Delta\Delta\Delta\varphi_3 + \ldots, \\ \overline{\overline{\varphi}}_3 &= \frac{3}{(R\sqrt{\Delta})^3}(R\sqrt{\Delta}\operatorname{ch} R\sqrt{\Delta} - \operatorname{sh} R\sqrt{\Delta})\,\varphi_3 = \varphi_3 + \frac{3.4.R^2}{5!}\Delta\varphi_3 + \frac{3.6.R^4}{7!}\Delta\Delta\varphi_3 + \frac{3.8.R^6}{9!}\Delta\Delta\Delta\varphi_3 + \ldots; \end{aligned} \right.$$

$m = 4$

$$\left\{ \begin{aligned} \overline{\varphi}_4 &= \frac{2}{R\sqrt{\Delta}}\mathcal{J}_1(iR\sqrt{\Delta})\,\varphi_4 = (\textit{voir } \overline{\overline{\varphi}}_2), \\ \overline{\overline{\varphi}}_4 &= \frac{8}{R^2\Delta}\mathcal{J}_2(iR\sqrt{\Delta})\,\varphi_4 = \varphi_4 + \frac{R^2}{2.6}\Delta\varphi_4 + \frac{R^4}{2.4.6.8}\Delta\Delta\varphi_4 + \frac{R^6}{2.4.6.6.8.10}\Delta\Delta\Delta\varphi_4 + \ldots; \end{aligned} \right.$$

$m = 5$

$$\left\{ \begin{aligned} \overline{\varphi}_5 &= \frac{3}{(R\sqrt{\Delta})^3}(R\sqrt{\Delta}\operatorname{ch} R\sqrt{\Delta} - \operatorname{sh} R\sqrt{\Delta})\,\varphi_5 = (\textit{voir } \overline{\overline{\varphi}}_3), \\ \overline{\overline{\varphi}}_5 &= \varphi_5 + \frac{R^2}{2.7}\Delta\varphi_5 + \frac{R^4}{2.4.7.9}\Delta\Delta\varphi_5 + \frac{R^6}{2.4.6.7.9.11}\Delta\Delta\Delta\varphi_5 + \ldots. \end{aligned} \right.$$

Enfin, revenant aux m très grandes, on voit que $\overline{\overline{\varphi}}_m |_{m\to\infty} \to \varphi |_{m\to\infty}$. C'est l'analogie du phénomène bien connu de « concentration » de E. Borel (²)

4. Considérons $\psi_{m,p}$, les fonctions p-harmoniques, c'est-à-dire satisfaisant aux équations $\Delta^p\psi_{m,p} = 0$. Ici les séries infinies (2), (3), (4) dégénèrent en des polynomes (des séries finies) ne contenant que p termes. En effet

$$(5)\qquad \overline{\psi}_{m,p} = \psi_{m,p} + \frac{R^2}{2m}\Delta\psi_{m,p} + \frac{R^4}{8m(m+2)}\Delta\Delta\psi_{m,p} + \ldots + R^{2p-2}C_{m,2p-2}\Delta^{p-1}\psi_{m,p},$$

étant donné que tous les $\Delta^n\psi_{m,p}$ sont nulles à partir de $n \geqq p$. Pour les fonctions biharmoniques ($p = 2$, $\Delta\Delta\psi_{m,2} = 0$) on trouve $\overline{\psi}_{m,2} = \psi_{m,2} + (R^2/2m)\Delta\psi_{m,2}$ et $\overline{\overline{\psi}}_{m,2} = \psi_{m,2} + [R^2/2(m+2)]\Delta\psi_{m,2}$. Inversement $\psi_{m,2} =$ (la valeur dans le centre) $= \overline{\psi}_{m,2} - (R^2/2m)\Delta\overline{\psi}_{m,2}$, etc. *En général on arrive aussi à prouver que l'anomalie* $(\psi_{m,p} - \overline{\overline{\psi}}_{m,p})$ *d'une fonction p-harmonique est une fonction* $(p-1)$ *harmonique* (¹), (³). A partir de la formule (5) l'auteur a donné la preuve du principe de Saint-Venant (¹), (³), resté presque un siècle sans démonstration mathématique.

5. Soit $z = b_{m,1}, b_{m,2}, \ldots$, les racines des équations $\mathcal{J}_{\frac{m}{2}-1}(z) = 0$; q, étant les numéros des racines : $b_{m,q} < b_{m,q+1}$. Par exemple $b_{1,q} = \pi/2 + \pi q$, $b_{3,q} = \pi q$, ... Considérons les fonctions satisfaisant aux équations

$$(6)\qquad \Delta Q_m^+ + a^2 Q_m^+ = 0 \qquad \text{et} \qquad \Delta Q_m^- - a^2 Q_m^- = 0.$$

Il est évident que $\Delta^n Q_m^+ = (-1)^n a^{2n} Q_m^+$ et que $\Delta^n Q_m^- = + a^{2n} Q_m^-$; d'ici on trouve :

$$(7)\qquad \begin{cases} \overline{Q}_m^+ = \dfrac{1}{S}\displaystyle\int\cdots\int Q_m^+\,ds = Q_m^+\left(\dfrac{Ra}{2}\right)^{1-\frac{m}{2}}\left(\dfrac{m}{2}-1\right)!\,\mathcal{J}_{\frac{m}{2}-1}(Ra), \\ \overline{Q}_m^- = \dfrac{1}{S}\displaystyle\int\cdots\int Q_m^-\,ds = Q_m^-\left(\dfrac{iRa}{2}\right)^{1-\frac{m}{2}}\left(\dfrac{m}{2}-1\right)!\,\mathcal{J}_{\frac{m}{2}-1}(iRa). \end{cases}$$

Ainsi les moyennes de Q_m^- ne sont jamais nulles; tandis que les moyennes de Q_m^+ sont nulles pour les valeurs de $R = b_{m,q}/a$:

$$(8)\qquad \begin{cases} \dfrac{1}{V}\displaystyle\int\underset{\overline{\overline{\omega}}}{\cdots}\int Q_m^+\,dv = \int_0^{\frac{b_{m,q}}{a}} dr \int\underset{\overline{\omega}}{\cdots}\int Q_m^+\,d\theta_1\,d\theta_2\ldots d\theta_{m-1} = 0 \\ \text{et} \qquad \dfrac{1}{S}\displaystyle\int\underset{\overline{\omega}}{\cdots}\int Q_m^+\,d\theta_1\,d\theta_2\ldots d\theta_{m-1}\Big|_{R=\frac{b_{m,q}}{a}} = 0. \end{cases}$$

Le fait que (8) peuvent être nulles, pour les solutions de (6) dans les coordonnées supersphériques est encore assez évident, mais le plus étonnant est le fait que (8) soit valable pour les solutions de (6) dans n'importe quelles coordonnées.

(*) Séance du 28 mars 1960.
(¹) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1273.
(²) *Pubblicazione del Seminario matematico e fisico del Politecnico*, Milano, 1959.
(³) *Z. angew. Math. Mech.*, Bd. 39, Heft 9-11, 1959, p. 418.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur les conditions de compatibilité des données marginales relatives aux lois de probabilité.* Note de M. **Paul Lévy**, présentée par M. Jacques Hadamard.

L'auteur se propose d'attirer l'attention sur le fait qu'une formule de Poincaré résout le problème dans le cas de n variables aléatoires n'ayant chacune que deux valeurs possibles, lorsque toutes les lois marginales sont données. Il indique ensuite le principe d'une méthode permettant de ramener à ce cas le cas le plus général. Mais les calculs sont vite impraticables.

1. Rappelons d'abord une formule relative au cas où $n = 3$. Considérons à cet effet trois événements A, B, C et leurs contraires A′, B′, C′, et supposons connues les probabilités a, b, c, α, β, γ de A, B, C, BC, CA, AB (BC signifiant $B \cap C$). Posons $x = \Pr(ABC)$. On a

$$\Pr(A'BC) = \alpha - x, \qquad \Pr(AB'C) = \beta - x, \qquad \Pr(ABC') = \gamma - x,$$
$$\Pr(AB'C') = a - \beta - \gamma + x, \qquad \Pr(A'BC') = b - \gamma - \alpha + x, \qquad \Pr(A'B'C) = c - \alpha - \beta + x,$$
$$\Pr(A'B'C') = 1 - (a + b + c) + (\alpha + \beta + \gamma) - x.$$

Ces huit probabilités (en comptant x) doivent être $\geqq 0$, c'est-à-dire qu'en posant

$$m = \operatorname{Max}(0, \beta + \gamma - a, \gamma + \alpha - b, \alpha + \beta - c),$$
$$M = \operatorname{Min}(\alpha, \beta, \gamma, 1 - a - b - c + \alpha + \beta + \gamma),$$

on doit avoir $m \leqq x \leqq M$. La condition de compatibilité des données est donc $m \leqq M$, et, si $m < M$, la probabilité de chacun des huit cas possibles est indéterminée dans un intervalle de longueur $M - m$.

2. Soient maintenant n événements A_p ($p = 1, 2, \ldots, n$) et leurs contraires A'_p. Supposons connues les probabilités

$$\Pr(A_{p_1} A_{p_2} \ldots A_{p_h}) = \alpha_{p_1, p_2, \ldots, p_h},$$

pour tout $h < n$ et pour toutes les combinaisons des indices $1, 2, \ldots, n$ groupés h à h. La formule qui donne les probabilités des 2^n possibilités pour l'ensemble des n événements considérés en fonction de la seule variable

$$x = \Pr(A_1 A_2 \ldots A_n)$$

résulte, par des permutations des indices, de la formule

$$\Pr(A'_1 \ldots A'_p A_{p+1} \ldots A_n) = \alpha_{p+1, \ldots, n} + \sum_1^{p-1} (-1)^h \Sigma'_h \alpha_{i_1, \ldots, i_h, p+1, \ldots, n} + (-1)^p x,$$

où $i_1, \ldots, i_h$ désigne une combinaison des nombres $1, \ldots, p$ groupés h à h, et Σ'_h une sommation étendue aux C_p^h combinaisons possibles. Cette formule est une transposition d'une formule de Poincaré. En faisant varier p de 0 à n, on a en tout 2^n probabilités, qui doivent être $\geqq 0$, et par

suite 2^{n-1} bornes inférieures et 2^{n-1} bornes supérieures pour x. Désignant par m la plus grande des bornes inférieures et par M la plus petite des bornes supérieures, on obtient encore la condition $m \leq x \leq M$, qui est nécessaire et suffisante pour qu'une valeur x soit acceptable, et la condition de compatibilité des données est $m \leq M$. Si $m < M$, chacune des probabilités considérées varie dans un intervalle de longueur $M - m$.

3. Supposons maintenant que le choix entre A_1 et A'_1 soit remplacé par un choix entre trois éventualités incompatibles A_1, A^1_1, A^2_1. On peut appliquer les résultats précédents au choix entre A et $A'_1 = A^1_1 \cup A^2_1$. On se placera ensuite dans l'hypothèse A'_1 ; on connaît sa probabilité et celles de tous les produits du type $A'_1 \ldots A'_p A_{p+1} \ldots A_n$. On peut donc, dans cette hypothèse, calculer les probabilités conditionnelles de tous les produits dont on avait d'abord les probabilités inconditionnelles. Comme il ne s'agit plus, en ce qui concerne la première expérience, que de choisir entre A^1_1 et A^2_1, on peut appliquer à nouveau les résultats du n° 2.

On est ainsi en possession d'une méthode de récurrence qui permet de traiter le cas où chacune des n expériences considérées conduit à distinguer un nombre fini de cas possibles. Les calculs sont vite impraticables, dès que n et les nombres de cas à distinguer à chaque expérience dépassent 3 ou 4. Mais il se pose un problème qu'on peut espérer résoudre.

Pour le définir, supposons qu'on ait d'abord résolu le problème de la compatibilité des données quand chacune des n expériences consiste à choisir entre au plus $h + 1$ cas possibles. Si ensuite on considère des nombres de cas plus élevés, il est évidemment nécessaire que les conditions obtenues soient vérifiées quand on groupe les cas possibles en $h + 1$ groupements disjoints, et cela quelle que soit la manière dont on réalise ces groupements. Nous appellerons cette condition *condition nécessaire d'ordre h*.

Les conditions nécessaires d'ordre 1, 2, ..., sont à première vue de plus en plus restrictives. Il serait intéressant de prouver par des exemples simples que, pour des données déterminées, on peut ainsi trouver un nombre arbitrairement grand de conditions de plus en plus restrictives.

4. Soient maintenant n variables aléatoires $X_1, X_2, \ldots, X_n$. Les résultats du n° 2 s'appliquent en prenant pour A_p l'événement $X_p < x_p$. Si donc toutes les lois de probabilité marginales sont connues, on obtient pour la fonction de répartition $F(x)$ de $X_1, \ldots, X_n$ (x désignant le point $x_1, \ldots, x_n$) une borne inférieure $H^0(x)$ est une borne supérieure $H^1(x)$ analogues à celles considérées par M. Fréchet pour $n = 2$. Mais la condition $H^0(x) \leq H^1(x)$, toujours vérifiée pour $n = 2$, devient pour $n > 2$ une condition imposée aux données (*condition nécessaire d'ordre* 1). Si alors il existe une fonction de répartition $F(x)$ à la fois $\geq F_0(x)$ et $\leq F_1(x)$, c'est une solution acceptable du problème.

Mais la condition $H^0(x) \leq H^1(x)$ ne suffit pas pour qu'on soit assuré de l'existence d'une telle fonction. On obtient des conditions nécessaires

d'ordre h en divisant chacun des axes des x_p en $h+1$ intervalles partiels par des points $x_p^1, x_p^2, \ldots, x_p^h$, et en calculant les probabilités relatives à ces différents intervalles. Si le calcul est possible quels que soient les x_p^ν, nous dirons que la condition nécessaire *faible* d'ordre h est vérifiée (la condition *stricte* d'ordre h s'obtiendrait en divisant chaque axe en $h+1$ ensembles mesurables qui peuvent n'être pas des intervalles). Ici encore, les conditions d'ordre 1, 2, ..., semblent de plus en plus restrictives.

5. Un autre problème se pose lorsqu'on se donne seulement les lois jointes des variables $X_1, \ldots, X_n$ groupées p à p ($p < n-1$). Ici encore on a une méthode de récurrence toute naturelle, qui consiste à étudier successivement les groupements de $p+1$ variables, puis ceux de $p+2$ variables, et ainsi de suite. Pour chaque étape, on est ramené à appliquer à chacun des groupements considérés la méthode relative au cas où $n = p+1$. Mais chaque fois on introduit de nouveaux paramètres, qui interviennent dans les conditions de possibilité relatives aux étapes suivantes, et qu'il faut éliminer pour obtenir les conditions de possibilité des données. L'élimination est théoriquement simple, puisque toutes les formules sont linéaires, mais est vite pratiquement compliquée.

Ce problème comprend d'ailleurs comme cas particulier celui considéré au n° 3 puisque chaque variable X_p peut être considérée comme le résultat d'une suite finie ou infinie d'expériences ne comportant chacune que deux cas possibles, et que, pour ce problème, la condition nécessaire d'ordre infini n'est que la réunion de toutes les conditions d'ordre fini. Mais c'est un cas particulier qu'il peut y avoir intérêt à traiter directement.

PROGRAMMES LINÉAIRES. — *Une méthode pour la résolution des programmes linéaires.* Note de M. **Khaled Maghout**, transmise par M. Maurice Fréchet.

L'introduction de certaines variables booléennes permet une résolution et une étude générale des programmes linéaires d'une façon simple et automatisable ayant des applications intéressantes dans le cas des programmes linéaires paramétriques.

Résoudre un programme linéaire de n inconnues et m relations de contraintes se réduit à trouver les $2n + 2m$ inconnues non négatifs qui satisfont les $m + n$ équations

$$(1)\quad \begin{cases} \sum_{j=1}^{n} a_{ij} x_j + t_i = a_{i0} & (i = 1, \ldots, m), \\ -t'_j + \sum_{i=1}^{m} a_{ij} u_i = a_{0j} & (j = 1, \ldots, n), \end{cases}$$

avec la condition

$$(2)\quad \sum_{j=1}^{n} a_{0j} x_j = \sum_{i=1}^{m} a_{i0} u_i.$$

Nous avons $u_i t_i = x_j t'_j = 0$ quels que soient i, j. Nous pouvons donc mettre

$$x_j = \alpha_j X_j, \qquad t'_j = \overline{\alpha}_j X_j,$$
$$u_i = \overline{\beta}_i U_i, \qquad t_i = \beta_i U_i,$$

où α_j et β_i sont des variables booléennes, $\overline{\alpha}_j$, $\overline{\beta}_i$ leurs négations. Le système d'équations (1) devient

$$(1')\quad \begin{cases} \sum_{j=1}^{n} a_{ij} \alpha_j X_j + \beta_i U_i = a_{i0} & (i = 1, \ldots, m), \\ -\overline{\alpha}_j X_j + \sum_{i=1}^{m} a_{ij} \overline{\beta}_i U_i = a_{0j} & (j = 1, \ldots, n). \end{cases}$$

C'est un système de $m + n$ équations avec $m + n$ inconnues algébriques qu'on peut résoudre facilement par rapport aux $m + n$ variables booléennes dont les valeurs seront déterminées par la condition $X_j \geq 0$, $U_i \geq 0$. Une solution non négative du système (1′) est une solution du programme linéaire car (1′) implique la condition (2).

Nous appellerons « solution booléenne » l'une des 2^{m+n} formes canoniques des variables booléennes qui, égalant 1, donne une solution algébrique non négative. La solution booléenne nous informe sur le « choix » qu'il faut

faire pour avoir une solution optimale sans tenir compte des valeurs numériques, ce qui est intéressant pour étudier la stabilité d'une solution. Nous noterons la forme booléenne canonique

$$\alpha_{j_1}\ldots\alpha_{j_r}\bar{\alpha}_{j_{r+1}}\ldots\bar{\alpha}_{j_n}\beta_{i_1}\ldots\beta_{i_s}\beta_{i_{s+1}}\ldots\beta_{i_m}$$

par les deux sous-ensembles des indices (J, I) où

$$J=\{j_1,\ \ldots,\ j_r\},\qquad I=\{i_1,\ \ldots,\ i_s\},$$

en notant par $\bar{I}$, $\bar{J}$ leurs sous-ensembles complémentaires respectifs. Nous appellerons « projection » sur (I, J), le coefficient numérique de cette forme dans un développement.

On remarque que les projections du déterminant principal A de (1′) sont identiquement nulles sur les formes pour lesquelles $|I|+|J|\geq m+1$ ou $|I|+|J|\leq m-1$. Nous devons donc éliminer ces formes qui ne peuvent pas donner une solution, et il reste les $(m+n)!/m!\,n!$ formes canoniques pour lesquelles $|J|+|I|=m$.

On arrive donc par cette façon simple à démontrer le fait que : *Dans un programme linéaire de n inconnues et m relations de contraintes, on a au plus m inconnues non nulles.*

Le développement du déterminant principal donne

$$A=\varepsilon\sum_{(J,I)}\begin{vmatrix} a_{i_1j_1} & \ldots & a_{i_1j_s}\\ \cdot & & \cdot\\ \cdot & & \cdot\\ \cdot & & \cdot\\ a_{i_sj_1} & \ldots & a_{i_sj_s}\end{vmatrix}^2(J,I)=\varepsilon\sum_{(J,I)}|a_{\bar{I}J}|^2(J,I),\qquad \text{avec}\quad \varepsilon=(-1)^{n(m+1)};$$

$$J=\{j_1,\ \ldots,\ j_s\},\qquad \bar{J}=\{j_{s+1},\ \ldots,\ j_n\},$$
$$I=\{i_{s+1},\ \ldots,\ i_m\},\qquad \bar{I}=\{i_1,\ \ldots,\ i_s\}.$$

Remarquons que pour la forme exceptionnelle $J_0=\emptyset$, $I_0=M$ $(\bar{J}_0=N,\ \bar{I}_0=\emptyset)$ nous avons $|a_{\bar{I}_0J_0}|=1$.

Résoudre le problème qui se réduit à trouver la solution booléenne consiste à développer AX_j et AU_i sur les formes (I, J) avec $|I|+|J|=m$ et à en éliminer celles qui donnent à l'une de ces quantités le signe $-\varepsilon$ car A a toujours le signe $+\varepsilon$. L'élimination se fait au cours du développement.

Nous avons notamment :

$$AX_j=\varepsilon\sum_{(J,I);\,j\in J}|a_{\bar{I}J}|\cdot|a_{\bar{I}J}-A_{\bar{I}j}+A_{\bar{I}0}|\cdot(J,I)$$

$$-\varepsilon\sum_{(J,I);\,j\notin J}|a_{\bar{I}J}|\cdot\begin{vmatrix} a_{0j} & a_{0J}\\ A_{\bar{I}J} & A_{\bar{I}J}\end{vmatrix}\cdot(J,I),$$

$$AU_i=\varepsilon\sum_{(J,I);\,i\in I}|a_{\bar{I}J}|\cdot\begin{vmatrix} a_{i0} & A_{iJ}\\ A_{\bar{I}0} & a_{\bar{I}J}\end{vmatrix}\cdot(J,I)$$

$$+\varepsilon\sum_{(J,I);\,i\notin I}|a_{\bar{I}J}|\cdot|a_{\bar{I}J}-A_{iJ}+A_{0J}|\cdot(J,I),$$

où

$a_{\bar{I}J}$ est le déterminant $|a_{ij}|$; $i \in \bar{I}$, $j \in J$;
$A_{\bar{I}J}$ est un vecteur colonne $|a_{ij}|$; $i \in I$, $j = j$;
A_{iJ} est un vecteur rang $|a_{ij}|$; $i = i$, $j \in J$.

Dans le cas général, la solution est unique. Car si $S_1 = (J_1, I_1)$, $S_2 = (J_2, I_2)$ sont deux solutions, on peut prouver d'après le système (1') que

$$\sum_{i \in (I_1 \cap I_2) \cup (I_1 \cap I_2)} U_i^1 U_i^2 + \sum_{j \in (J_1 \cap J_2) \cup (J_1 \cap J_2)} X_j^1 X_j^2 = 0,$$

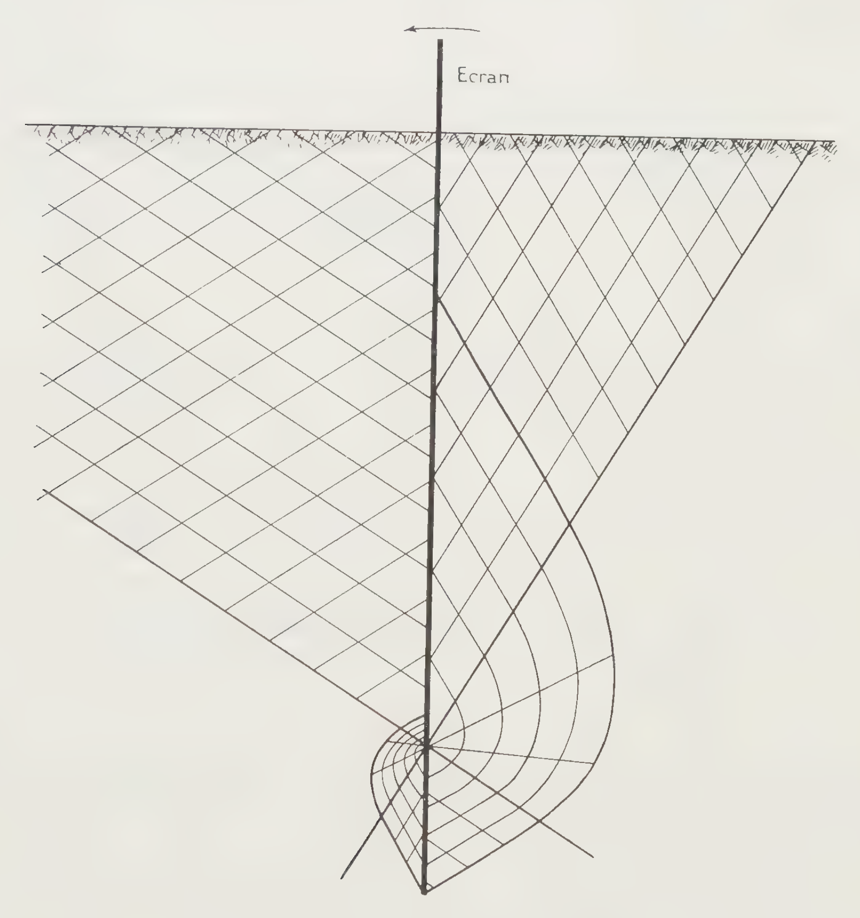
où X_j^α est la valeur de X_j dans la solution S_α. Donc S_1 et S_2 ne peuvent pas être deux solutions, sauf dans le cas particulier où

$$|I_1 \cap I_2| + |I_1 \cap I_2| + |J_1 \cap J_2| + |J_1 \cap J_2| = 2m - 2|I_1 \cap I_2| - 2|J_1 \cap J_2|$$

de leurs inconnues algébriques sont nuls simultanément. Ce cas se rencontre dans le cas des programmes paramétriques lors du passage de la solution S_1 à la solution S_2.

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Étude de la rotation d'un rideau vertical rigide soumis à un moment de renversement.* Note (*) de MM. **Jean Biarez** et **Robert Nègre**, présentée par M. Albert Caquot.

Dans le cadre de l'étude de la stabilité des massifs plans de fondation soumis à un couple de renversement, nous avons étudié, d'abord expérimentalement, la position du centre de rotation I et le moment de renversement d'un écran vertical, mince, enfoncé dans un milieu pesant limité

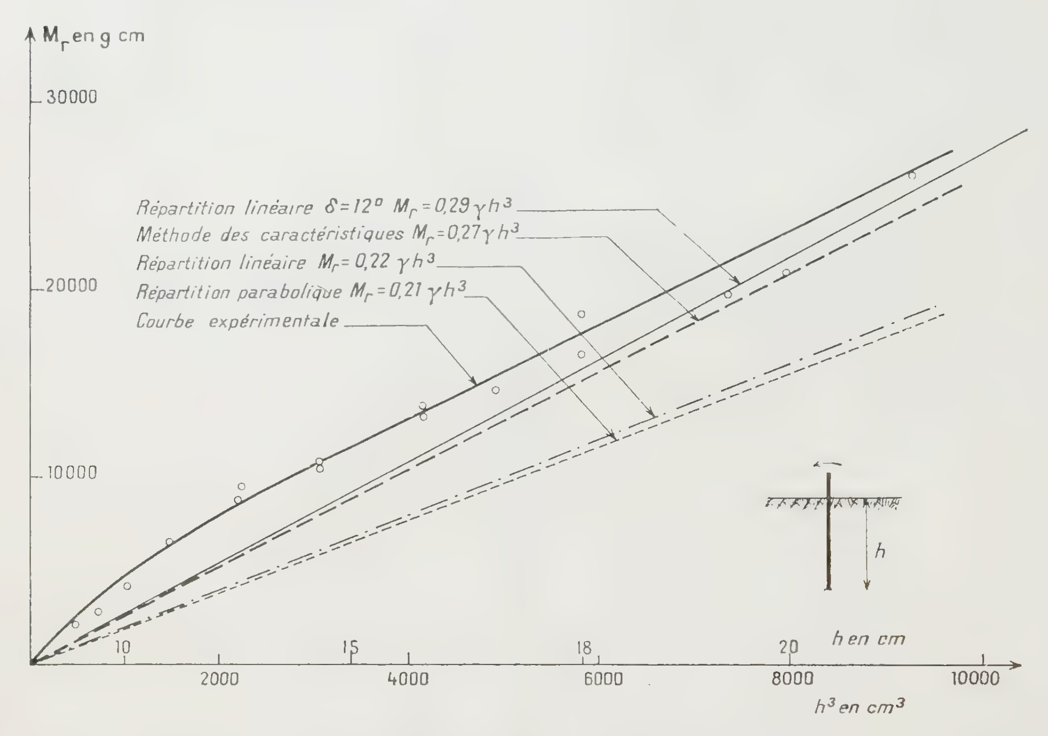


Graphique I. — Réseau des caractéristiques.
(Modèle sans dimension.)

par une horizontale, sans cohésion, d'angle de frottement $\varphi = 26^{\circ}$, à l'état d'équilibre limite caractérisé par la loi de Coulomb. Nous avons comparé ensuite les résultats obtenus sur modèle à ceux provenant d'un calcul numérique fait d'abord à partir de l'hypothèse simplificatrice de la répartition linéaire des contraintes, puis fait à partir des équations de l'équilibre limite au moyen de la méthode classique des caractéristiques.

La matériau utilisé est formé d'un empilement de rouleaux de 2 et 3 mm de diamètre et de 4 cm de long, selon le modèle déjà utilisé par M. Schneebeli [*cf.* (1)].

Cette technique permet d'éliminer les effets parasites des frottements contre les parois latérales du modèle et donne un matériau à deux dimensions, isotrope et homogène, à l'échelle de notre appareil.



Graphique II. — Courbes donnant le moment de renversement d'un rideau vertical rigide en fonction de la fiche.

Le poids spécifique γ du matériau est de 2,3 g/cm³; l'angle de frottement entre l'écran et les rouleaux : $\delta = 13°$, et h est la profondeur de l'écran.

L'étude théorique suppose que l'écran est soumis, en dehors des contraintes exercées par le sol, à un système de forces équivalant à un couple. Cette condition n'est pas réalisée par le modèle; nous avons appliqué une force horizontale unique, dont la ligne d'action passe à 30 cm au-dessus de I.

L'influence de cet écart entre la théorie et l'expérience a été évaluée dans l'hypothèse de la répartition linéaire des contraintes; elle est de 5 % sur la position de I et de 1 % sur les moments.

On peut alors définir un schéma de répartition des caractéristiques comportant des singularités du type de Prandtl en I, de chaque côté de l'écran; la disposition du réseau des caractéristiques est indiquée sur le graphique ci-dessous. Comme le montre l'expérience et comme le confirment

les vues théoriques de M. W. Sokolovsky, un tel schéma ne correspond pas à la réalité, puisqu'il exclut l'existence des zones rigides dans le voisinage de l'écran. Nous avons cependant fait un calcul à partir de l'hypothèse des singularités de Prandtl; ces résultats théoriques ne doivent donc être considérés que comme une première tentative d'interprétation théorique.

Nous avons ainsi effectué plusieurs applications numériques dont la technique est décrite ailleurs [*cf.* (2)].

Position du centre de rotation I. — Environ 50 essais avec photographies nous ont permis de déterminer la position du centre.

En première approximation, ce point est situé à 0,71 de la profondeur de fiche de l'écran.

La théorie donne les résultats suivants :

En adoptant l'hypothèse simplifiée de la répartition linéaire :

0,71 pour un couple seul;

0,75 pour une force horizontale appliquée à la surface du sol;

0,73 pour le cas de notre modèle.

Le schéma théorique adopté donne 0,81 pour l'écran soumis à un couple seul.

Il semble donc que les forces extérieures n'influent que par leur moment résultant en I, que nous nommons M_r; la résultante générale a moins d'importance.

Détermination du moment de renversement M_r. — Les résultats sont résumés sur le graphique II.

La faible différence entre le moment expérimental et le nombre correspondant à cette répartition linéaire de contraintes inclinées doit être considérée comme une coïncidence.

En fait, l'examen des photographies incite à penser que les contraintes ont des orientations différentes selon les points envisagés sur l'écran.

(*) Séance du 21 mars 1960.

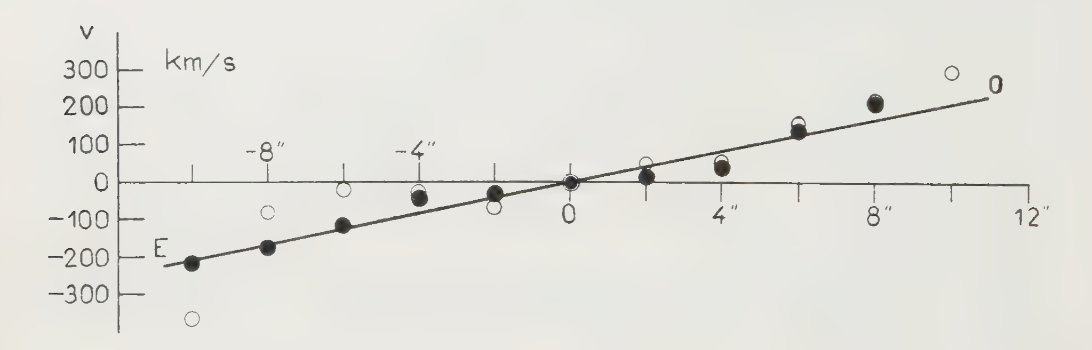
(1) G. SCHNEEBELI, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 125.

(2) R. NÈGRE, *Thèse de Doctorat de Spécialité* (3e cycle), Grenoble, juillet 1959.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Grenoble.*)

ASTRONOMIE. — *Vitesse de rotation et masse de la partie centrale de la galaxie* NGC 2782. Note (*) de Mme **Renée Duflot-Augarde**, présentée par M. André Danjon.

La galaxie NGC 2782, de magnitude photographique $m_{pg} = 12,4$ est l'une des plus faibles parmi les nébuleuses particulières de Seyfert ([1]). Classée Sa par Hubble, elle a reçu les caractéristiques gS_1, gD_1 ? p ? dans la dernière classification de W. W. Morgan. Une photographie agrandie d'une carte établie au mont Palomar montre l'enroulement de bras spiraux peu denses autour d'un noyau très brillant, presque entièrement responsable de la luminosité de l'astre. C'est là une des caractéristiques des galaxies de Seyfert. La photographie met en évidence une dissymétrie : l'un des bras de matière semble se détacher de la nébuleuse. Il serait intéressant de savoir s'il émet de la lumière polarisée.



Le spectre de NGC 2782 a été photographié à l'Observatoire de Haute-Provence à l'aide de la caméra électronique ([2]). Les raies observables H_β, 4 959 et 5 007 de [O III] sont inclinées et décèlent ainsi une vitesse de rotation. Trois clichés ont été obtenus avec des poses de : 30 m le 28 décembre 1959 (cliché surexposé); 15 m le 30 décembre 1959; 15 m le 3 janvier 1960.

Les mesures effectuées à l'Observatoire Lick ([3]) donnent, pour la vitesse de récession, $V_r = 2\,517 \pm 20$ km/s.

Nous trouvons $V_r = 2\,536 \pm 12$ km/s comme moyenne des valeurs, pour les trois clichés. Les résultats obtenus à l'Observatoire Lick sont relatifs également à d'autres raies. En tenant compte de ce fait nous pouvons admettre que les deux valeurs de V_r sont en bon accord.

La constante de Hubble, $H = 75$ km/s/10^6 pc permet de calculer la distance D de la nébuleuse. Nous trouvons $D = 34.10^6$ pc. Dans ces conditions on évalue à 3 300 pc environ le diamètre de la région centrale étudiée.

Seules les raies H_β et 5 007 de [O III] peuvent fournir la vitesse de rotation (la raie 4 959 de [O III] est sous-exposée). Les pointés sont effectués de 20 en 20 μ le long de chaque raie. En chaque point, à la distance apparente r du centre de la nébuleuse, nous mesurons la projection V_z sur le rayon visuel, de la vitesse spatiale V. La figure (cercles noirs) donne la vitesse de rotation $v = V_z - V_{z_0}$ en fonction de r, V_{z_0} étant la vitesse observée au centre de la nébuleuse (*figure*). Aux erreurs de mesure près, la relation $v = f(r)$ est linéaire. La raie H_β moins nette donne des résultats plus dispersés (cercles blancs).

Déterminons V et la distance vraie R à partir des quantités observées V_z et r. Pour cela, supposons qu'une galaxie est assimilable à un disque d'épaisseur négligeable devant son rayon. Soit O le centre de ce disque, XOY le plan de la nébuleuse et xOy le plan d'observation. Ces deux plans se coupent suivant la ligne des nœuds OX et font entre eux un angle θ. Ox est dirigé vers le Nord, Oz vers l'observateur. Sur la fente du spectrographe, orientée suivant Oy, nous observons la projection r de R.

On démontre facilement les égalités

$$\text{(I)} \qquad R = \frac{r}{\cos\theta}\left[1 - \sin^2\theta \sin^2\Omega\right]^{\frac{1}{2}},$$

$$\text{(II)} \qquad V = V_z \frac{R}{r} \operatorname{coséc}\theta \operatorname{coséc}\Omega,$$

Ω étant l'angle de OX avec Ox.

Nous nous proposons d'évaluer la masse $\mathfrak{M}$ de la région étudiée (région centrale de 20″ de diamètre). Nous exposons rapidement une méthode utilisée par de nombreux auteurs ([3]). Les hypothèses usuelles permettent d'appliquer les équations de la dynamique stellaire :

$$\text{(III)} \qquad -\frac{v}{h} = \operatorname{grad}\psi - \frac{1}{\rho}\operatorname{div}p,$$

h est la distance à l'axe de symétrie du point M de vitesse de rotation v, ψ est le potentiel de gravitation, ρ la densité et p la pression totale exercée en M.

On montre que le dernier terme de l'égalité (III) est en général négligeable.

De plus, si la vitesse de rotation est une fonction linéaire de la distance au centre, la galaxie peut être considérée comme un ellipsoïde de densité constante ([4]). Appelons a la valeur des demi-grands axes, et c celle du demi-petit axe. L'attraction exercée par ce modèle de galaxie en un point A de son équateur, situé à la distance $R = a$ peut s'écrire

$$F = -\frac{\mathfrak{M}}{a^2} f\left(\frac{c}{a}\right), \qquad \text{avec} \quad f\left(\frac{c}{a}\right) = \frac{3}{2}\left(1 - \frac{c^2}{a^2}\right)^{-1}\left[\left(1 - \frac{c^2}{a^2}\right)^{-\frac{1}{2}} \operatorname{arc\,cos}\left(\frac{c}{a}\right) - \frac{c}{a}\right].$$

Nous pouvons écrire en A, d'après l'équation (III)

$$\frac{v_A^2}{a} = - F\varepsilon,$$

ε étant la constante d'attraction universelle.

Finalement,

$$\mathfrak{M} = \frac{a v_A^2}{\varepsilon f\left(\frac{c}{a}\right)}.$$

Les relations (I) et (II) donnent

$$a = r_{\max}[1 - \sin^2\theta \sin^2\Omega]^{\frac{1}{2}},$$

$$V_A = V_{zA} \frac{a}{r_{\max}} \operatorname{cos\acute{e}c}\theta \operatorname{cos\acute{e}c}\Omega.$$

Valeurs numériques des données :

$$r_{\max} = 1\,650 \text{ pc},$$
$$V_{zA} = 210 \text{ km/s}.$$
$$\cos\theta = 0{,}750.$$
$$\Omega = 31°20'$$

en admettant que le grand axe de l'ellipse observée soit confondu avec la ligne des nœuds.

Le rapport c/a est difficile à estimer : l'observation ne permet pas de le déterminer ici. Il serait utile de le mesurer pour toutes les nébuleuses vues par la tranche pour en déduire une valeur moyenne.

Les conditions d'observation analogues à celles de NGC 1068, nous conduisent à prendre $c/a = 0{,}2$.

Avec les données précédentes nous trouvons

$$a = 1{,}25\, r_{\max},$$
$$V_A = 3{,}64\, V_{zA}; \qquad \text{Période : } 1{,}6.10^7 \text{ années},$$
$$\mathfrak{M} = 30.10^{43} \text{ g} = 15.10^{10}\, \mathfrak{M}_\odot.$$

Nous obtenons ainsi un ordre de grandeur de $\mathfrak{M}$.

D'autre part, en comparant la magnitude photographique de la nébuleuse à celle du Soleil, nous avons pu évaluer sa luminosité L,

$$L = 10^{10}\, L_\odot.$$

Le rapport $\mathfrak{M}/L \simeq 7{,}6$ bien qu'approximatif, est intéressant à connaître puisqu'il nous renseigne sur la composition de la nébuleuse, relativement aux différentes populations stellaires.

(*) Séance du 28 mars 1960.

(1) K. Seyfert, *Ap. J.*, 97, 1943, p. 28.

(2) Mlle M. Chopinet et Mme R. Duflot, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1803.

(3) Humason, Mayall et Sandage, *A. J.*, 61, 1956.

(4) E. M. Burbidge, G. R. Burbidge et K. H. Prendergast, *Ap. J.*, 130, 1959, p. 30-32.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur l'équation de Fokker-Planck d'un plasma.* Note (*) de M. **Mircea Drăganu**, présentée par M. Louis de Broglie.

On déduit l'équation de Fokker-Planck d'un plasma en coordonnées polaires sans symétrie azimutale, en partant des formules générales données par Rosenbluth, MacDonald et Judd.

L'équation de Fokker-Planck pour un système gazeux constitué par des particules qui sont en interaction coulombienne, a été établie par MM. Rosenbluth, MacDonald et Judd et elle était ensuite généralisée par ces auteurs pour un système de coordonnées quelconques dans l'espace de vitesses [1]. Un intérêt particulier présente le cas des coordonnées polaires sphériques et, en effet, les auteurs cités ont déduit l'expression de cette équation en ces coordonnées, en supposant l'existence d'une symétrie azimutale dans l'espace des vitesses.

Nous avons repris le problème et, en partant de l'équation générale de MM. Rosenbluth, MacDonald et Judd [formules (22), (23), (24), (25), (26) et (27) de la référence [1]], nous avons calculé cette équation en coordonnées polaires en absence d'une symétrie azimutale.

L'élément de ligne dans l'espace des vitesses étant

$$ds^2 = (dv)^2 + \frac{v^2}{1-\mu^2}(d\mu)^2 + v^2(1-\mu^2)(d\varphi)^2, \tag{1}$$

nous avons obtenu tout d'abord les expressions suivantes :

$$T_a^1 = \frac{\partial h_a}{\partial v}, \qquad T_a^2 = \frac{1-\mu^2}{v^2}\frac{\partial h_a}{\partial \mu}, \qquad T_a^3 = \frac{1}{v^2(1-\mu^2)}\frac{\partial h_a}{\partial \varphi}, \tag{2}$$

et encore

$$S^{11} = \frac{\partial^2 g}{\partial v^2}, \tag{3}$$

$$S^{22} = \frac{(1-\mu^2)^2}{v^4}\frac{\partial^2 g}{\partial \mu^2} + \frac{1-\mu^2}{v^4}\left(v\frac{\partial g}{\partial v} - \mu\frac{\partial g}{\partial \mu}\right), \tag{4}$$

$$S^{33} = \frac{1}{v^4(1-\mu^2)^2}\frac{\partial^2 g}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{v^4(1-\mu^2)}\left(v\frac{\partial g}{\partial v} - \mu\frac{\partial g}{\partial \mu}\right), \tag{5}$$

$$S^{12} = S^{21} = \frac{1-\mu^2}{v^2}\left(\frac{\partial^2 g}{\partial \mu\,\partial v} - \frac{1}{v}\frac{\partial g}{\partial \mu}\right), \tag{6}$$

$$S^{13} = S^{31} = \frac{1}{v^2(1-\mu^2)}\left(\frac{\partial^2 g}{\partial v\,\partial \varphi} - \frac{1}{v}\frac{\partial g}{\partial \varphi}\right), \tag{7}$$

$$S^{23} = S^{32} = \frac{1}{v^4}\left(\frac{\partial^2 g}{\partial \mu\,\partial \varphi} + \frac{\mu}{1-\mu^2}\frac{\partial g}{\partial \varphi}\right). \tag{8}$$

A la suite de tous les calculs on arrive à une équation de Fokker-Planck

de la forme suivante :

$$(9)\qquad \frac{2v^2}{\Gamma_a}\left(\frac{\partial f_a}{\partial t}\right)_c = \frac{\partial}{\partial v}(f_a G_1) + \frac{\partial^2}{\partial v^2}(f_a G_2) + \frac{\partial}{\partial \mu}(f_a G_3) + \frac{\partial^2}{\partial v\,\partial \mu}(f_a G_4) + \frac{\partial^2}{\partial \mu^2}(f_a G_5) + \frac{\partial}{\partial \varphi}(f_a G_6) + \frac{\partial}{\partial \varphi^2}(f_a G_7) + \frac{\partial^2}{\partial v\,\partial \varphi}(f_a G_8) + \frac{\partial^2}{\partial \mu\,\partial \varphi}(f_a G_9),$$

où, cette fois, on a

$$(10)\qquad G_1 = -\frac{1-\mu^2}{v}\frac{\partial^2 g}{\partial \mu^2} - 2\frac{\partial g}{\partial v} + 2\frac{\mu}{v}\frac{\partial g}{\partial \mu} - \frac{1}{v(1-\mu^2)}\frac{\partial^2 g}{\partial \varphi^2} - 2v^2\frac{\partial h_a}{\partial v},$$

$$(11)\qquad G_2 = v^2\frac{\partial^2 g}{\partial \mu^2},$$

$$(12)\qquad G_3 = \mu\frac{1-\mu^2}{v^2}\frac{\partial^2 g}{\partial \mu^2} + 2\frac{\mu}{v}\frac{\partial g}{\partial v} + 2\frac{1-\mu^2}{v}\frac{\partial^2 g}{\partial v\,\partial \mu} - \frac{2}{v^2}\frac{\partial g}{\partial \mu} + \frac{\mu}{v^2(1-\mu^2)}\frac{\partial^2 g}{\partial \varphi^2} - 2(1-\mu^2)\frac{\partial h_a}{\partial \mu},$$

$$(13)\qquad G_4 = 2(1-\mu^2)\left(\frac{\partial^2 g}{\partial v\,\partial \mu} - \frac{1}{v}\frac{\partial g}{\partial \mu}\right),$$

$$(14)\qquad G_5 = \frac{(1-\mu^2)^2}{v^2}\frac{\partial^2 g}{\partial \mu^2} + \frac{1-\mu^2}{v}\frac{\partial g}{\partial v} - \mu\frac{1-\mu^2}{v^2}\frac{\partial g}{\partial \mu},$$

$$(15)\qquad G_6 = \frac{2}{v^2(1-\mu^2)}\left(v\frac{\partial^2 g}{\partial v\,\partial \varphi} - \mu\frac{\partial^2 g}{\partial \mu\,\partial \varphi}\right) - \frac{2}{v^2(1-\mu^2)^2}\frac{\partial g}{\partial \varphi} - \frac{2}{1-\mu^2}\frac{\partial h_a}{\partial \varphi},$$

$$(16)\qquad G_7 = \frac{1}{v^2(1-\mu^2)^2}\frac{\partial^2 g}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{v(1-\mu^2)}\frac{\partial g}{\partial v} - \frac{\mu}{v^2(1-\mu^2)}\frac{\partial g}{\partial \mu},$$

$$(17)\qquad G_8 = \frac{2}{1-\mu^2}\left(\frac{\partial^2 g}{\partial v\,\partial \varphi} - \frac{1}{v}\frac{\partial g}{\partial \varphi}\right),$$

$$(18)\qquad G_9 = \frac{2}{v^2}\frac{\partial^2 g}{\partial \mu\,\partial \varphi} + \frac{2\mu}{v^2(1-\mu^2)}\frac{\partial g}{\partial \varphi}.$$

La formule (9) ainsi trouvée diffère de celle de Rosenbluth, MacDonald et Judd par les termes contenant les dérivées partielles par rapport à φ.

(*) Séance du 21 mars 1960.

(1) M. N. ROSENBLUTH, W. M. MACDONALD et D. L. JUDD, *Phys. Rev.*, 107, 1957, p. 1.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur l'interaction gravitationnelle au niveau quantique.* Note (*) de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Rappel de considérations antérieures [1]. Linéarisation des équations du graviton pourvues d'un terme de masse, et introduction de sources de rangs 3 et 1.

Nous avons analysé dans plusieurs Notes [1] les implications que nous pensons trouver dans l'idée que se font D. W. Sciama [2] et D. Park [3] du phénomène de l'inertie. Nous avons proposé dans cette perspective de lever simultanément deux difficultés connues : la surprenante petitesse du quantum de longueur lié aux constantes universelles G, c, h de Newton, Einstein, Planck, et l'origine de la masse des mésons μ et π. Touchant ce dernier point, il faut avouer que la présente théorie des champs quantifiés ne peut apporter que du provisoire puisque, moins ambitieuse que l'électromagnétisme classique, elle ne calcule que des corrections aux masses, et non les masses elles-mêmes.

Notre argumentation antérieure repose sur les formules suivantes : formule de Yukawa entre la *longueur élémentaire* l_0 et le *quantum de masse mésique* m_0, formule semblable de Mme Tonnelat [4] et d'autres auteurs entre la *longueur cosmologique* L et la *masse propre du graviton* μ,

$$(1) \qquad c m_0 l_0 = \hbar, \qquad c\mu L = \hbar;$$

notre formule entre les quanta de longueur l_0 et L et les constantes universelles G, c, $\hbar$,

$$(2) \qquad c^{-3} G\hbar = l_0^3 L^{-1};$$

nos formules (très semblables à la formule classique entre le « rayon », la charge et la masse de l'électron)

$$(3) \qquad c^2 l_0 = \frac{e^2}{m_e} = \frac{G_0 m_0^2}{m_0} = \frac{g^2}{m_p},$$

où

$$(4) \qquad e^2 \simeq \frac{hc}{137}, \qquad G_0 m_0^2 = \hbar c, \qquad g^2 \simeq 13{,}4\, hc,$$

m_e et m_p, masses de l'électron et du proton. Prenant pour l_0 les 2/3 du rayon classique de l'électron, soit $1{,}25.10^{-13}$ cm, il vient pour m_0 les 2/3 de la masse du *muon*, pour L, $7{,}3.10^{26}$ cm et pour μ, $4{,}8.10^{-65}$ g.

Le précédent G_0 est notre *constante microphysique de la gravitation*, telle que

$$(5) \qquad G_0 m_0 = c^2 l_0 \qquad ou \qquad G_0 m_0^2 = \hbar c;$$

$$(6) \qquad \frac{G_0}{G} = \frac{L}{l_0}, \qquad \frac{G_0}{G} = \frac{m_0}{\mu};$$

la dernière formule est semblable à de nombreuses relations entre constantes de couplage de la théorie quantique des champs.

Nous voulons aujourd'hui exposer le principe d'une procédure dont nous espérons qu'elle permettra de concrétiser ces idées, et de faire apparaître, à côté de la constante de couplage faible G « universellement » connue, non pas encore la constante de couplage fort $G_0 = (m_0/\mu)\,G$ dont nous postulons l'existence, mais un facteur analogue dépendant du type de particule; nous nous inspirerons pour celà d'un récent travail de C. Fronsdal et S. L. Glashow [5] dans un domaine bien différent.

Linéarisons les équations du graviton sous la forme, où *nous ne postulons pas la symétrie en j, k,*

$$(7) \qquad \partial_l \gamma_1^{ljk} - \varkappa \gamma_1^{jk} = \varkappa^{-1} \chi U^{jk}, \qquad \partial^i \gamma_1^{jk} - \varkappa \gamma_1^{ijk} = \chi U^{ijk};$$

$$\varkappa = \frac{c\mu}{\hbar}, \qquad \chi = 8\pi c^{-2} G; \qquad i, j, k, l = 1, 2, 3, 4, \qquad x_4 = ict.$$

Par contraction

$$(8) \qquad \gamma = \gamma_{1l}^{l}, \qquad \gamma^l = \gamma_1^{lj}{}_j; \qquad U = U_l^l, \qquad U^l = U^{lj}{}_j,$$

on obtient les équations du type Kemmer bien connu. Par élimination l'on trouve aisément

$$(9) \qquad (\partial_l^l - \varkappa^2)\gamma^{jk} = \chi(U^{jk} + \partial_l U^{ljk}),$$

$$(10) \qquad (\partial_l^l - \varkappa^2)\gamma^{ijk} = \varkappa^{-1}\chi\{\partial^i(U^{jk} + \partial_l U^{ljk}) - (\partial_l^l - \varkappa^2)U^{ijk}\}.$$

Il s'introduit ainsi, à côté des potentiels et des sources connus de rangs 2 et 0, des potentiels et des sources nouveaux de rangs 3 et 1 correspondant (on va le voir) à des effets gravitationnels de spin; c'est évidemment sur leur présence que nous comptons pour manifester le facteur de couplage fort sans contredire les faits expérimentaux classiques attachés aux rangs 2 et 0.

Pour les sources nouvelles de rangs 3 et 1, nous disposons en principe d'un choix étendu parmi les tenseurs intervenant dans la sous-famille dynamique des équations de Franz-Kofink [6], savoir *densités de spin de Dirac* $\bar\psi\alpha^{ijk}\psi$ *et de Durand* [7] $\bar\psi[\partial^i]\alpha^{jk}\psi$, *gradient du second invariant* $\partial_l(\bar\psi\alpha^{ijkl}\psi)$; *tenseur de Durand contracté* $\bar\psi[\partial_j]\alpha^{ij}\psi$ et *gradient du premier invariant* $\partial^i(\bar\psi\psi)$; nous avons désigné par $[\partial^i] \equiv \overrightarrow{\partial^i} - \overleftarrow{\partial^i}$ l'opérateur du courant de Gordon et par α^i les matrices de Von Neumann [8];

$$\alpha^{ij} \equiv \alpha^i\alpha^j \equiv -\alpha^j\alpha^i \quad \text{si } i \neq j, \qquad 0 \quad \text{si } i = j, \qquad \ldots.$$

Ne voulant aujourd'hui donner qu'un aperçu de ce qu'on peut faire, nous prendrons comme unique source nouvelle la densité de spin de Dirac; ceci semble particulièrement indiqué du fait de l'existence de la relation de Tetrode entre le tenseur inertial T^{ij} et la densité de spin de Dirac σ^{ijk} :

$$(11) \qquad 2T^{\overset{ij}{\vee}} \equiv T^{ij} - T^{ji} = \partial_k \sigma^{ijk},$$

valable ici en l'absence de gravitation. Posons donc comme d'habitude ($k = cm/\hbar$)

(12) $$T^{ij} = \frac{c\hbar}{2} \bar{\psi} [\partial^i] \alpha^j \psi, \qquad \rho = - c\hbar k \bar{\psi} \psi,$$

(13) $$\sigma^{ijk} = \frac{c\hbar}{2} \bar{\psi} \alpha^{ijk} \psi,$$

et adoptons comme sources *classique* et *nouvelle*, *a* désignant une constante numérique indéterminée,

(14) $$U^{jk} = - T^{jk} + \frac{\rho}{2} \delta^{jk}, \qquad U^{ijk} = - a \sigma^{ijk}.$$

Le lagrangien conduisant aux (7) compte tenu des (12), (13), (14) est ($h = 2\pi\hbar$)

(15) $$\mathcal{L} = \frac{c}{2G\hbar} \{ \gamma_{ijk} [\partial^i] \gamma^{jk} + \varkappa (\gamma_{jk} \gamma^{jk} - \gamma_{ijk} \gamma^{ijk}) \}$$
$$+ \{ \bar{\psi} [\partial^j] \alpha^k \psi (\delta_{jk} - \gamma_{jk}) + 2 k \bar{\psi} \psi (1 - \gamma) \} + a \bar{\psi} \alpha^{i,k} \psi \gamma_{ijk}.$$

Variant par rapport à $\bar{\psi}$ on obtient l'équation du fermion plongé dans le champ gravitationnel

(16) $$\{ \alpha_i (\partial^i - \gamma^{ji} \partial_j) + a \alpha_{ijk} \gamma^{ijk} + k (1 - \gamma) \} \psi = 0;$$

ce fermion subit deux *effets gravitationnels de spin*, provenant l'un de la non-symétrie du γ^{ij}, l'autre de la présence du terme en γ^{ijk}.

Incidemment, une implication de ce qui précède est que le boson de masse propre évanescente et de spins 2, 1, 0 serait attaché non pas du tout à une théorie unitaire de la gravitation et de l'électromagnétisme, mais à une théorie de la gravitation incluant des effets de spin. Nous avons écrit à plusieurs reprises que nous pensons la même chose de la géométrie à connexion affine.

(*) Séance du 28 mars 1960.

(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1965, § 1 et p. 2101; 248, 1959, p. 932; 250, 1960, p. 2149.

(2) *Month. Not. Roy. Astr. Soc.*, 113, 1953, p. 34.

(3) *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 16.

(4) *Ann. Phys.*, 17, 1942, p. 189.

(5) *Phys. Rev. Letters*, 3, 1959, p. 570.

(6) Voir O. Costa de Beauregard, *J. Phys. Rad.*, 22, 1943, p. 154, et *Cahiers de Physique*, 105, 1959, p. 203.

(7) *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 36.

(8) Le symbole usuel γ^i est déjà requis par ailleurs.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur l'existence possible, pour les fluides à toutes températures, de deux états, l'un dilaté, l'autre contracté.* Note (*) de M. **Jean P. E. Duclaux**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Deux états fluides différents existent peut-être à toutes températures. Le long d'une courbe isotherme le passage d'un état à l'autre se fait, aux températures inférieures à la critique, par une discontinuité du premier ordre; aux températures supérieures il se ferait par une discontinuité du second ordre au moins. L'équation de l'isotherme critique prend, dans ces conditions, une forme remarquablement simple.

La continuité des états liquides et gazeux est un fait expérimental sur lequel il n'y a pas à revenir. Par un raisonnement classique on en tire la conclusion qu'une seule équation caractéristique représente les propriétés du fluide homogène dans toutes les régions où il est observable, qu'il y soit à l'état de gaz, de liquide ou de vapeur : ce raisonnement n'est pas exact.

En effet, tout ce que l'expérience montre c'est qu'il n'y a pas de discontinuité du premier ordre, aux températures supérieures à la critique, sur toute la longueur d'une courbe isotherme.

Il se pourrait fort bien qu'il existe deux états, l'un dilaté, l'autre contracté, dont les courbes isothermes seraient représentées par des équations différentes; aux températures inférieures à la critique ces courbes seraient séparées par une discontinuité du premier ordre, aux températures supérieures elles le seraient par une discontinuité du second ou du troisième ordre; leurs points de rencontre se trouveraient le long d'une courbe liant la pression de discontinuité au volume de discontinuité; cette courbe passerait par le point critique.

Cette hypothèse semble conforme à la réalité. On sait que l'hypothèse contraire d'un seul état et d'une seule équation d'état entraîne l'existence, sur l'isotherme critique, dans le système de coordonnées « pression P en fonction du volume V », d'un point d'inflexion à tangente horizontale; la première dérivée non nulle de P par rapport à V serait donc du troisième ou du cinquième ordre. Il est possible d'en déduire qu'aux températures voisines et inférieures la différence entre la température d'observation et la température critique devrait être proportionnelle au carré ou à la puissance quatrième de la différence entre la densité du liquide saturé et celle de la vapeur saturante. Or l'expérience montre nettement que cette différence des températures est proportionnelle à la puissance troisième de la différence des densités. Ce fait expérimental est incompatible avec l'existence d'une courbe isotherme unique présentant un point d'inflexion à tangente horizontale à la température critique.

La difficulté disparaît si l'on admet l'existence de deux équations, l'une pour les états dilatés (densités inférieures à une certaine valeur,

fonction de la température probablement), l'autre pour les états contractés (densités supérieures à cette certaine valeur).

Dans cette hypothèse nous avons cherché l'équation caractéristique de l'état dilaté et plus particulièrement son expression à la température critique.

Cette expression est remarquablement simple : si l'on appelle P et d la pression et la densité du fluide, P_c et d_c les constantes critiques correspondantes, k une constante caractéristique, l'isotherme critique, côté dilaté, se représente parfaitement par la relation

$$\frac{P_c - P}{P_c} = \left(\frac{d_c - d}{d_c - kd}\right)^4.$$

On peut vérifier, en posant $P/d = RT_c$ pour $d = 0$, qu'on a

$$\frac{RT_c}{P_c V_c} = 4(1 - k)$$

et que, dans ces conditions, la connaissance des coordonnées critiques (T_c et V_c étant la température et le volume critiques) définit entièrement l'isotherme critique de l'état dilaté.

La constante caractéristique k est ainsi le facteur responsable du fait que la loi des états correspondants n'est pas exactement vérifiée : si k était une constante universelle, il n'y aurait qu'une forme d'isotherme critique.

L'étude des cas, relativement rares, où l'on connaît bien, en même temps, les trois valeurs des constantes critiques, montre que, en gros, la constante caractéristique k est fonction décroissante du volume critique; sa valeur maximale semble être 0,188 (pour l'hydrogène) ou peut-être 0,200 (pour l'hélium).

Il est possible que l'inverse de la constante caractéristique k soit, dans une série de corps homologues, fonction linéaire du volume critique; il en est ainsi dans le cas des hydrocarbures saturés où l'on a, avec une grande précision, du méthane ($V_c = 99{,}01$ cm^3/mol) et même de l'hydrogène (considéré comme un hydrocarbure contenant zéro carbone, $V_c = 65{,}63$ cm^3/mol) jusqu'à l'octane ($V_c = 489{,}5$ cm^3/mol) et au décane ($V_c = 615{,}8$ cm^3/mol) :

$$\frac{1}{k} = \frac{4}{3} + \frac{V_c}{16{,}464}.$$

Notons que, dans le cas d'un volume critique nul, cette formule donne $k = 0{,}75$ et $RT_c/P_cV_c = 1$.

Pour une autre série de corps qu'on peut considérer comme homologues, celle des gaz rares autres que l'hélium, il semble bien que la constante k ne soit pas fonction du volume critique mais indépendante du corps considéré et égale à 0,145. Les valeurs du volume critique (et par suite de la densité critique) données dans le tableau ci-dessous ont été calculées en

posant $k = 0{,}145$ et semblent en accord avec l'expérience.

Gaz.	T_c.	P_c.	V_c.	d_c.
Ne	44,38	25,95	41,03	0,492
Ar.................	150,66	47,98	75,33	0,530
Kr	209,41	54,18	92,73	0,904
Xe	289,81	57,84	120,21	1,092
Rn	(370	58,94	151	1,47)

L'ensemble des données, encore très peu nombreuses, permet de faire l'hypothèse que la constante k est en fait fonction de l'ellipticité de la molécule; mais ceci demanderait à être vérifié.

L'équation proposée pour l'isotherme critique peut être présentée sous la forme équivalente mais plus classique :

$$\frac{P(V-b)}{RT} = 1 - \frac{2}{3}\left(\frac{V_c-b}{V-b}\right) + \left(\frac{V_c-b}{V-b}\right)^2 - \frac{1}{4}\left(\frac{V_c-b}{V-b}\right)^3,$$

$$b = kV_c.$$

Si l'on prend comme coordonnées P, T et $(V - b)$, l'équation de l'isotherme critique est la même pour tous les corps; il a été depuis fort longtemps remarqué que, dans de nombreux cas, la loi des états correspondants était mieux vérifiée si l'on traçait les courbes dans de semblables coordonnées.

Les justifications numériques et d'autres développements seront donnés dans des publications ultérieures.

(*) Séance du 28 mars 1960.

MAGNÉTISME. — *Perméabilité apparente et perméabilité intrinsèque en ondes centimétriques.* Note (*) de MM. **Roger Vautier** et **André-Jean Berteaud**, transmise par M. Louis Néel.

La « perméabilité intrinsèque » telle que calculée habituellement, n'a pas une signification absolument caractéristique du matériau.

La plupart des auteurs ayant effectué des mesures sur le tenseur de perméabilité des ferrites en ondes centimétriques expriment, pour des raisons de commodité, leurs résultats en fonction du champ haute fréquence appliqué (existant en l'absence de l'échantillon) ([1]). Plusieurs auteurs ([2]), ([3]), ([4]), ([5]) ont fait remarquer que cette représentation était incorrecte et conduisait à une perméabilité apparente différente de la perméabilité intrinsèque définie en exprimant l'aimantation en fonction du champ H. F. interne.

En ce qui concerne plus spécialement la courbe de μ'' au voisinage de la résonance, les travaux de Spencer et de ses collaborateurs ([4]), ([6]) ont montré que pour un échantillon sphérique, les courbes apparente et intrinsèque sont très semblables, et que, en particulier, la largeur de la courbe apparente constitue une bonne approximation de la largeur de la courbe intrinsèque. C'est sans doute pour cette raison que jusqu'à présent, on continue à caractériser les matériaux par la largeur de la courbe apparente, bien qu'on admette que cela n'est pas correct.

Notre attention a été attirée par plusieurs anomalies des résultats de Spencer ([6]) que nous résumons. (Ces auteurs opèrent en polarisation circulaire, mais leurs résultats se transposent très facilement en polarisation rectiligne.)

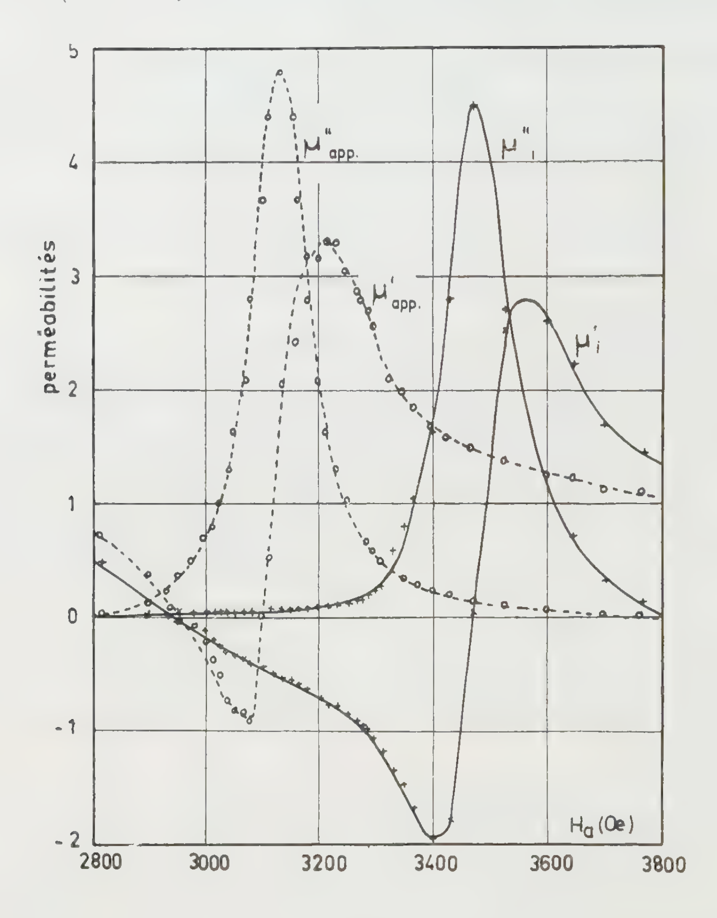
1° Spencer et ses collaborateurs ont remarqué que les courbes de μ'' intrinsèques déduites de mesures sur le même matériau utilisé sous forme de sphère, de disque ou de bâtonnet présentaient des différences notables (maximum de μ'' différent), sans pouvoir en donner d'explication.

2° La courbe intrinsèque de μ' présente par rapport à la courbe apparente un décalage en hauteur inexpliqué.

3° Ces auteurs ont lié l'écart, suivant l'axe du champ continu, des courbes intrinsèque et apparente, au champ démagnétisant $4\pi M_s/3$. Mais leur vérification expérimentale est médiocre.

4° Les courbes intrinsèques étant représentées en fonction du champ continu appliqué, elles indiquent pour le champ de résonance une valeur absolument anormale, et sans signification physique. Il est plus logique de les représenter en fonction du champ continu intérieur $H_z - N_z M_z$. Mais même dans ce cas, la valeur obtenue est supérieure à la valeur donnée par la formule de Kittel, et ne correspond à aucun phénomène d'absorption réel.

Nous pensons que l'écart des courbes dites apparentes et intrinsèques n'a aucune relation directe avec une quantité telle que $4\pi M_s/3$. Quand on étudie la façon dont elles se déduisent les unes des autres, on se rend compte que l'écart en question est uniquement fonction de la forme des courbes. A titre de preuve expérimentale, nous indiquons (*figure*), les courbes de μ' et de μ'' apparentes et intrinsèques pour un grenat d'yttrium polycristallin (M_s = 1700 Oe, ΔH_a = 110 Oe, échantillon sphérique



Ø = 1,1 mm). L'écart observé des valeurs du champ continu correspondant à la résonance dans les deux cas est égal à 330 Oe ($4\pi M_s/3 \simeq 570$ Oe). Pour un monocristal de grenat d'yttrium (ΔH_a = 10 Oe, Ø = 0,35 mm), l'écart observé est voisin de 50 Oe, donc d'un ordre de grandeur tout à fait différent de $4\pi M_s/3$.

A notre avis, c'est s'engager dans une voie fausse que de penser qu'il suffit d'exprimer l'aimantation d'un échantillon en fonction du champ interne pour obtenir une perméabilité intrinsèque absolument caractéristique de la matière elle-même et indépendante de la forme. S'il n'y a pas de discussion possible en magnétisme statique sur le bien fondé de cette représentation, il n'en est pas de même en magnétisme alternatif où des considérations de phases interviennent et où il est habituel de considérer

la perméabilité comme une quantité complexe dont la partie imaginaire représente l'énergie absorbée.

Remarquons d'abord que l'absorption mesurée (par exemple par la variation du facteur Q) est due à l'interaction de l'échantillon avec le champ appliqué (non perturbé) et est de la forme $m\ H_a$. Bien que l'intégrale correspondante soit limitée au volume de l'échantillon, elle représente non seulement l'énergie dissipée dans l'échantillon, mais aussi l'énergie localisée dans l'espace environnant [7], donc l'énergie rayonnée.

Remarquons ensuite que le rayonnement agissant comme une cause d'amortissement supplémentaire, modifie l'amplitude de l'aimantation H. F., donc la valeur de μ' aussi bien que celle de μ''.

Si donc on attache au concept de perméabilité intrinsèque l'idée d'un ensemble de coefficients décrivant le comportement et les caractéristiques de la matière elle-même, indépendamment de la forme de l'échantillon, les méthode de mesure et de calcul utilisées ci-dessus ne répondent pas à ce concept. Il est d'ailleurs évident que l'importance relative de l'énergie rayonnée est d'autant plus grande que l'absorption du matériau lui-même est plus faible, donc qu'on observe des courbes de résonance étroites.

Pour éliminer l'influence du rayonnement aussi bien en ce qui concerne l'énergie empruntée au champ H_a que son action éventuelle sur le dispositif de détection, on se heurte à de grandes difficultés de calcul, car on se trouve dans le cas le plus difficile à traiter, où les distances en jeu sont de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde des phénomènes.

(*) Séance du 28 mars 1960.

(1) J. O. ARTMAN et P. E. TANNENWALD, *J. Appl. Phys.*, 26, 1955, p. 1124-1132.

(2) N. BLOEMBERGEN, *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 572, et *J. Appl. Phys.*, 23, 1952, p. 1383.

(3) A. D. BERK et B. A. LENGYEL, *Proc. Inst. Radio Engrs*, 43, 1955, p. 1587-1591.

(4) E. G. SPENCER, R. C. LE CRAW et F. BEGGIA, *Proc. Inst. Radio Engrs*, 43, 1955, p. 790-800.

(5) L. A. STEINERT, *J. Appl. Phys.*, 30, 1959, p. 1109.

(6) E. G. SPENCER, L. A. AULT et R. C. LE CRAW, *Proc. Inst. Radio Engrs*, 44, 1956, p. 1311-1317.

(7) R. VAUTIER, *J. Rech. C. N. R. S.*, n° 38, mars 1957, p. 23-29.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTISME. — *Calcul des largeurs de raies d'absorption ferrimagnétiques et des temps de relaxation dans le cas d'ondes de spin d'amplitude non négligeable.* Note (*) de M. **Philip E. Seiden**, transmise par M. Louis Néel.

Jusqu'à présent les différents auteurs [(1) à (3)] n'ont pas tenu compte, dans le calcul de la relation entre les paramètres de transition fondamentale et les paramètres mesurés par résonance ferrimagnétique, de la réaction des ondes de spin sur la précession uniforme. Ceci n'est valable que si le nombre quantique (n_k) des ondes de spin ou dans le langage actuel le nombre (n_k) des « magnons » des ondes de spin (nombre d'ondes $k \neq 0$) excitées dans l'échantillon est très petit comparé au nombre (n_0) des « magnons » de la précession uniforme (nombre d'ondes $k = 0$). Ceci n'est pas nécessairement vérifié même lorsqu'on se restreint à un faible champ magnétique hyperfréquence.

La condition de faible amplitude du champ hyperfréquence signifie seulement que

$$n_k \ll \frac{M_0}{\gamma\hbar} \qquad \text{et} \qquad n_0 \ll \frac{M_0}{\gamma\hbar},$$

où M_0 est l'aimantation à saturation de l'échantillon, γ est le rapport gyromagnétique, et n est la constante de Planck divisée par 2π. Les relations précédentes ne limitent nullement le rapport n_0/n_k.

Dans cette Note, nous allons calculer la largeur de raie d'absorption et les temps de relaxation en fonction des trois processus suivants (4) :

Processus.	Paramètre de transition.
Destruction d'un « magnon » $k = 0$............ Création d'un phonon de réseau...............	$\lambda_{0\sigma}$
Destruction d'un « magnon » $k = 0$............ Création d'un « magnon » $k \neq 0$...............	λ_{0k}
Destruction d'un « magnon » $k \neq 0$............ Création d'un phonon de réseau..............	$\lambda_{k\sigma}$

En fonction de ces paramètres les vitesses de variation par unité de temps des « magnons » sont données par (1)

$$\dot{n}_0 = -\lambda_{0\sigma} n_0 - \lambda_{0k}(n_0 - n_k) + w,$$
$$\dot{n}_k = \lambda_{0k}(n_0 - n_k) - \lambda_{k\sigma} n_k,$$

où w représente le nombre de « magnons » de la précession uniforme créé par le champ magnétique hyperfréquence par unité de temps. Nous pouvons immédiatement résoudre cette équation pour le régime permanent, ce

qui donne

(1) $$n_0 = \left[\frac{\lambda_{0k} + \lambda_{k\sigma}}{\lambda_{0\sigma}\lambda_{0k} + \lambda_{0\sigma}\lambda_{k\sigma} + \lambda_{0k}\lambda_{k\sigma}}\right] w,$$

(2) $$n_k = \left[\frac{\lambda_{0k}}{\lambda_{0\sigma}\lambda_{0k} + \lambda_{0\sigma}\lambda_{k\sigma} + \lambda_{0k}\lambda_{k\sigma}}\right] w,$$

(3) $$\frac{n_k}{n_0} = \frac{\lambda_{0k}}{\lambda_{0k} + \lambda_{k\sigma}}.$$

La relation (3) nous montre que supposer $n_k \ll n_0$ revient à supposer que $\lambda_{0k} \gg \lambda_{0k}$, ce qui n'est pas nécessairement vrai pour la plupart des ferrites.

L'équation (1) montre que la largeur de la raie d'absorption est donnée par

$$\Delta H = \frac{1}{\gamma} \frac{\lambda_{0\sigma}\lambda_{0k} + \lambda_{0\sigma}\lambda_{k\sigma} + \lambda_{0k}\lambda_{k\sigma}}{\lambda_{0k} + \lambda_{k\sigma}}.$$

La largeur de raie des ondes de spin est une deuxième quantité généralement mesurée. On peut l'obtenir en mesurant le seuil d'apparition de phénomènes non linéaires. Suhl [5] en donne l'expression suivante :

$$h_c = \Delta H \sqrt{\frac{\Delta H_k}{4\pi M_0}}.$$

Dans cette expression ΔH_k est défini comme la largeur de raie d'absorption provenant de la relaxation des ondes de spin vers le réseau. On a donc

$$\lambda_{k\sigma} = \gamma \Delta H_k.$$

Nous pouvons aussi rapporter les paramètres de transition aux temps de relaxation T_1 et T_2.

T_2 est simplement relié à ΔH par

$$T_2 = \frac{2}{\gamma \Delta H}, \qquad \text{donc} \quad T_2 = \frac{1}{2} \frac{\lambda_{0k} + \lambda_{k\sigma}}{\lambda_{0\sigma}\lambda_{0k} + \lambda_{0\sigma}\lambda_{k\sigma} + \lambda_{0k}\lambda_{k\sigma}}.$$

Une expression pour T_1 peut être obtenue en divisant l'énergie totale dans le régime permanent [somme des équations (1) et (2)] par la puissance absorbée dans l'échantillon par unité de temps. Ceci donne

$$T_1 = \frac{T_2}{2}\left(1 + \frac{\lambda_{0k}}{\lambda_{0k} + \lambda_{k\sigma}}\right).$$

Ce résultat a pour conséquence intéressante que

$$T_1 < T_2 < 2T_1.$$

Ceci diffère des conditions rencontrées en résonance paramagnétique où

$$T_2 \leq 2T_1.$$

La raison physique est qu'en résonance ferrimagnétique une onde de spin peut relaxer, soit en cédant son énergie au réseau créant ainsi un

phonon, soit en cédant son énergie à l'aimantation transversale en créant un « magnon » $k = 0$. Il en découle que la relaxation spin-réseau de la précession uniforme n'est pas indépendante de la relaxation spin-spin. En résonance paramagnétique le processus associé à T_2 a uniquement pour effet de détruire la cohérence de l'aimantation transversale, et ce procédé est indépendant de la relaxation spin-réseau associée à T_1 par laquelle l'aimantation transversale céde son énergie au réseau. Il n'y a donc pas de limite inférieure pour T_2. La limite supérieure existe parce que le déphasage ne peut se produire si toute l'aimantation transversale a déjà disparu par la relaxation spin-réseau.

Finalement il faut remarquer que dans le cas de la résonance ferrimagnétique discutée dans cet article, le temps de relaxation de la composante de l'aimantation suivant Oz n'est pas égal au T_1 défini ci-dessus, et est en fait une somme de deux exponentielles ainsi qu'on le verrait en résolvant les équations de mouvement. On ne peut donc définir un temps de relaxation unique ainsi qu'on le fait en résonance paramagnétique.

(*) Séance du 28 mars 1960.

(1) H. B. Callen, *J. Phys. Chem. Solids*, 4, 1958, p. 256.
(2) R. C. Fletcher, R. C. Le Craw et E. G. Spencer, *Phys. Rev.* (sous presse).
(3) P. E. Seiden et H. J. Shaw, *J. Appl. Phys.* (sous presse).
(4) N. Bloembergen et S. Wang, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 72.
(5) H. Suhl, *J. Phys. Chem. Solids*, 1, 1951, p. 209.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.*)

MAGNÉTODYNAMIQUE. — *Actions dynamiques, sur un obstacle, d'un liquide conducteur en mouvement, en présence d'un champ magnétique.* Note (*) de MM. **Étienne Crausse** et **Yves Poirier**, transmise par M. Charles Camichel.

Les pressions exercées sur un obstacle par un liquide conducteur en mouvement, ainsi que le coefficient de traînée correspondant, peuvent être notablement modifiés par la présence d'un champ magnétique.

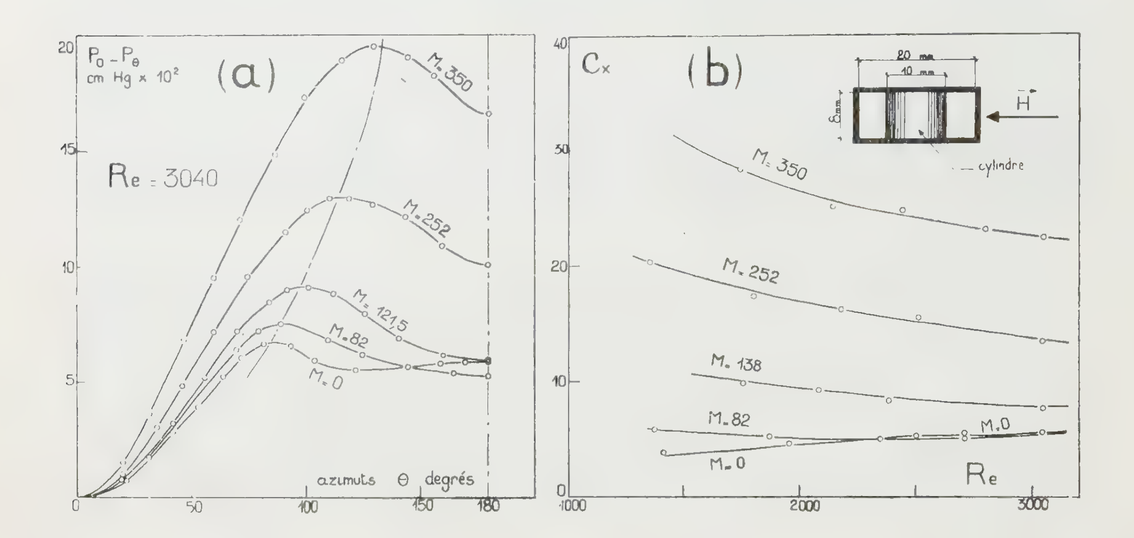
Les pressions exercées sur la paroi d'un obstacle placé dans un liquide en mouvement et le coefficient de traînée correspondant peuvent être notablement modifiés lorsque le liquide est électriquement conducteur et qu'il évolue dans un champ magnétique. La présente Note expose les résultats obtenus à ce sujet.

L'obstacle étudié est un cylindre de section circulaire en matière isolante (diamètre, 10 mm; hauteur, 8 mm) placé dans la partie centrale d'une conduite de section rectangulaire ($20 \times 8\ \text{mm}^2$) également en matière isolante, et s'appuyant sur deux des parois opposées de la conduite, dans laquelle on fait couler du mercure. Un champ magnétique uniforme d'origine extérieure est exercé normalement à la direction générale de l'écoulement et aux génératrices du cylindre (*fig. b*). Ce champ magnétique est produit par un électroaimant dont les pièces polaires (diamètre, 100 mm) s'épanouissent symétriquement de part et d'autre du cylindre, de telle manière que l'intensité du champ soit pratiquement uniforme dans la zone intéressant l'obstacle. Une prise de pression d'azimut réglable, pratiquée sur la paroi du cylindre à mi-hauteur de celui-ci, est reliée à un manomètre sensible à 10^{-2} mm Hg. Le dispositif permet donc de mesurer la répartition des pressions autour du cylindre et d'en déduire par voie graphique le coefficient de traînée C_x correspondant, ceci pour diverses valeurs du débit et du champ magnétique, ou, plus précisément, pour diverses valeurs de chacun des paramètres R_e et M dont il est question ci-après.

Comme il a déjà été signalé en effet par ailleurs [1], l'analyse dimensionnelle montrerait que les phénomènes sont ici sous la dépendance de deux paramètres sans dimensions : le nombre de Reynolds $R_e = VD/\nu$ (V étant la vitesse moyenne au loin en amont, D le diamètre du cylindre, ν le coefficient de viscosité cinématique) et le nombre $M = BD\,(\sigma/\eta)^{1/2}$ (B étant l'induction magnétique, σ la conductivité électrique du liquide, η le coefficient de viscosité absolue). Dans nos expériences, les valeurs atteintes par ces deux paramètres sont respectivement de 3 040 pour R_e et de 408 pour M.

La répartition des pressions autour du cylindre sera représentée en considérant, pour chaque azimut θ, la différence $p_0 - p_\theta$ entre la pression p_0 à la génératrice d'attaque et la pression p_θ correspondant à cet azimut.

Lorsqu'il n'y a pas de champ magnétique (soit $M = 0$) et pour un R_e donné, l'allure de la courbe des pressions présente l'aspect classique, avec maximum pour un angle au centre θ_m, ici égal à 85° (milieu confiné). Si R_e croît, les pressions varient dans le même sens que R_e, mais θ_m reste sensiblement constant, ainsi d'ailleurs qu'il était à prévoir.



Si M est différent de zéro, et pour une valeur donnée de R_e, on obtient encore l'allure classique de la courbe des pressions, mais θ_m n'est plus le même que précédemment. Il varie en effet avec M, et dans le sens de ce paramètre, en passant par exemple de 85 à 135°, lorsque M croît de 0 à 350. Les résultats ainsi obtenus sont d'ailleurs indépendants de la valeur choisie pour R_e. La figure *a* montre les résultats obtenus pour $R_e = 3\,040$.

En définitive, θ_m est indépendant du nombre de Reynolds mais dépend essentiellement de M, tout au moins dans les limites de nos expériences.

La figure *b* met en évidence l'influence simultanée de R_e et de M sur le coefficient de traînée C_x. L'influence du champ magnétique sur ce dernier facteur est d'autant plus marquée que M est plus fort et R_e plus faible. Cette figure semble montrer que l'effet du champ doit devenir inappréciable aux grands nombres de Reynolds, les forces d'inertie tendant alors à devenir prépondérantes par rapport aux forces électromagnétiques mises en jeu. L'évolution de la courbe des pressions permet de penser que l'influence du champ magnétique doit se traduire par une modification de forme du sillage, liée à un recul progressif vers l'aval du point de décollement.

On notera cependant que, si les pressions et C_x croissent généralement avec M lorsque R_e reste inchangé, il n'en est plus nécessairement de même quand M est relativement faible. Dans ce cas (par exemple, pour $M = 82$) les pressions à l'aval du cylindre peuvent être diminuées, ainsi que le coefficient de traînée.

(*) Séance du 28 mars 1960.
([1]) E. Crausse et Y. Poirier, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2772.

(*Laboratoire de Physique industrielle, Faculté des Sciences d'Alger.*)

RADIOÉLECTRICITÉ. — *L'éclair magnétique du test nucléaire du 13 février 1960 à Reggane.* Note de M. **Jean Delloue**, présentée par M. Francis Perrin.

Un signal électromagnétique trouvant son origine dans l'explosion nucléaire du 13 février 1960 a été enregistré à 2 500 km de distance, avec un champ mesuré atteignant 0,1 V/m.

Suivant une suggestion faite en 1947 par Y. Rocard et publiée en 1949 [1], une explosion ayant lieu dans l'air doit engendrer un certain signal électromagnétique. Dans le cas particulier d'une explosion nucléaire, le signal devient spécialement important pour trois raisons, la puissance mise en jeu, la richesse et la portée exceptionnelle de l'ionisation créée par les rayons γ, et le maintien dans le temps d'une forte ionisation par les produits de fission. Lors de la première conférence de Genève sur la détection des tests nucléaires (1958), la réception du signal électromagnétique a été mentionnée et discutée.

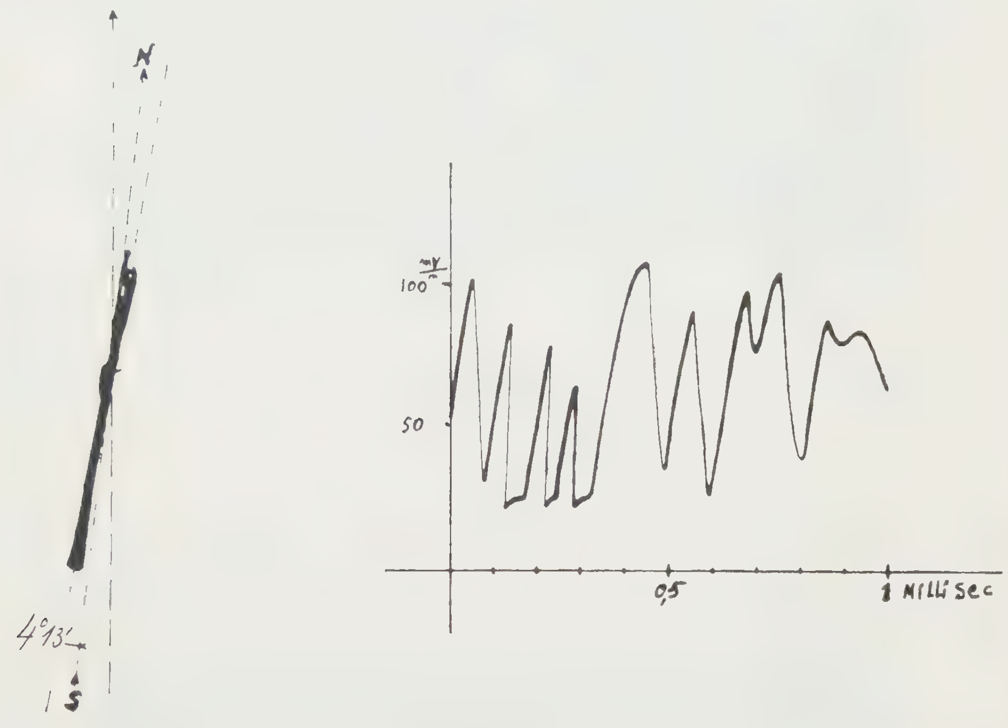
Grâce à des moyens et à du personnel fourni par le Commissariat à l'Énergie Atomique, nous avons pu enregistrer dans la région parisienne, soit à environ 2 500 km du lieu de l'explosion, le signal engendré par l'explosion de Reggane, le 13 février 1960 à 6 h 04. Ce signal arrive évidemment très déformé par la propagation. En fait, il est à la fois nécessaire et suffisant d'écouter dans une bande de fréquence limitée inférieurement vers 3 kHz (au-dessous, trop d'interférences industrielles) et supérieurement vers 12 kHz (au-dessus, de nombreux émetteurs en ondes longues brouillent de manière intolérable).

Nos moyens de réception comportaient une goniométrie instantanée, reproduisant sur un oscillographe cathodique la trace de l'azimuth d'où venait le signal, et un autre récepteur délivrant sur un oscillographe déclenché par le signal la forme d'onde obtenue, avec un balayage s'étendant sur 1 ms environ.

La figure ci-contre reproduit les deux enregistrements obtenus. On remarquera la qualité du relèvement radiogoniométrique. Par contre, le signal d'ondes au cours du temps a été plus fort et a duré plus longtemps que prévu, le balayage en 1 ms est trop court, et dans les trois premiers dixièmes de microseconde, le récepteur présente une saturation assez apparente. *On remarquera la force du signal*, son champ ayant atteint au moins 0,1 V/m à 2 500 km. Si toutefois on cherche à en interpréter la forme on n'y trouve rien qui caractérise l'explosion, ses divers accidents traduisant seulement la complexité de la propagation par réflexions multiples entre l'ionosphère et le sol.

En fait, aux instants précédents et suivants, le signal était accompagné de nombreux parasites constitués par des éclairs donnant lieu à des enre-

gistrements très analogues. Les foyers orageux ainsi décelés étaient toutefois situés dans des directions assez différentes de celle de Reggane et l'intensité de leurs éclairs, à ce moment, notablement moindre, mais il aurait pu en être tout autrement.



A droite : forme du signal électromagnétique enregistré à 2 500 km de Reggane le 13 février 1960.
A gauche : Relevé radiogoniométrique de ce signal.

Les diverses constatations que nous avons faites tant sur cette explosion que sur d'autres antérieures nous conduisent à formuler le vœu qu'un effort expérimental assez ample soit maintenu sur les circonstances qui accompagnent la propagation des ondes longues. C'est d'ailleurs avec ce souci que nous avons indépendamment étudié les caractéristiques des « siffleurs » qui constituent également des parasites à considérer si l'on envisage des signaux tels que celui du 13 février 1960.

(1) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1960; 232, 1951, p. 598.

PHYSIQUE DU SOLIDE. — *Résultats concernant l'oxydation de surfaces de germanium diversement orientées, pour des températures variant de* 500 *à* 800° C, *et des pressions d'oxygène de* 10^{-4} *et* 10^{-3} mm Hg. Note (*) de Mme **Léone Gouskov**, transmise par M. Louis Royer.

L'auteur a observé l'oxydation de surfaces de germanium orientées suivant les plans (100), (110) et (111), à 500° C et 10^{-4} mm Hg et de surfaces de germanium orientées suivant le plan (111) à 600, 700, 800° C et 10^{-3} mm Hg.

1. *Introduction.* — Dans deux Notes précédentes, j'ai étudié, d'une part, l'oxydation à 500° C, sous une pression d'oxygène de 1 atm, de surfaces de germanium orientées suivant (100), (110) et (111), attaquées chimiquement [1] et, d'autre part, l'oxydation, après traitement thermique à 450° C et sous une pression d'air de 10^{-2} mm Hg, de surfaces de germanium (111) polies électrolytiquement [2].

Je donne ici des résultats concernant l'oxydation à 500° C et sous une pression d'oxygène de 10^{-4} mm Hg, de surfaces orientées suivant (100), (110) et (111) et, à 600, 700 et 800° C, sous une pression d'oxygène de 10^{-3} mm Hg, de surfaces (111); ces surfaces ont subi au préalable un polissage électrolytique et un traitement thermique.

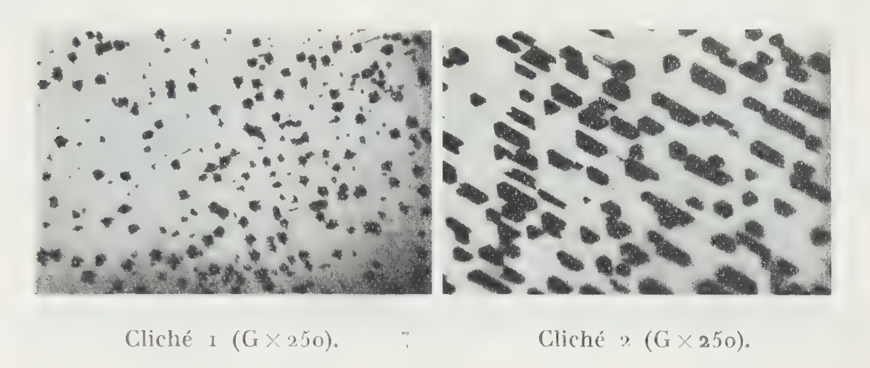
2. *Mode opératoire.* — La préparation des échantillons de germanium et le traitement thermique sont analogues à ceux décrits dans [2], le temps de polissage étant maintenant de 4 mn. Un contrôle de l'état de surface, au diffractographe électronique, permet de vérifier que, après ce polissage, la surface ne comporte plus de couche amorphe. L'échantillon est placé sur une plaque de quartz qui est introduite dans un four, à l'intérieur d'une cloche à vide. Après le traitement thermique, j'ai observé au microscope que l'état de la surface n'était pas modifié. Les échantillons sont ensuite oxydés par de l'oxygène pur et sec. La pression d'oxygène dans la cloche atteint la valeur choisie, en réglant le débit d'arrivée de l'oxygène, au moyen d'une fuite réglable, par rapport au débit de pompage.

3. *Résultats expérimentaux et discussion.* — Dans une première série d'expériences, sous une pression de 10^{-4} mm Hg d'oxygène et à 500° C, une oxydation de 1 h entraîne l'apparition de figures en creux orientées, aux contours plus ou moins nets, et dont les aspects pour des surfaces orientées suivant les plans (100), (110) et (111) sont représentés respectivement sur les clichés 1, 2 et 3.

— Dans une deuxième série d'expériences, sous une pression de 10^{-3} mm Hg d'oxygène et sur une surface d'orientation (111), l'oxydation se manifeste par la formation de figures en relief, aux contours géométriques plus ou moins nets et représentant individuellement une symétrie d'ordre 3. Les clichés 4, 5, 6, 7 et 8 montrent l'aspect de ces surfaces pour

des températures et des durées d'oxydation respectivement égales à (600° C, 30 mn), (700° C, 37 mn), (800° C, 7 mn) et (800° C, 37 mn).

L'interprétation que j'ai pu donner de ces faits est la suivante : Law



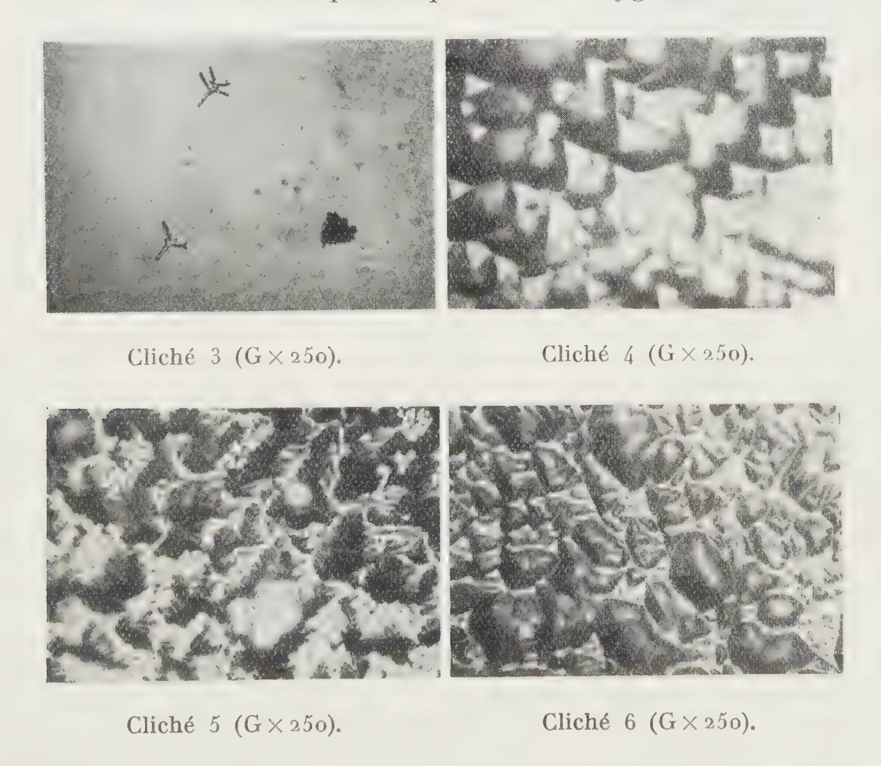
Cliché 1 (G × 250). Cliché 2 (G × 250).

et Meigs [3] ont montré que l'oxydation du germanium est régie par

$$Ge + O_2 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} GeO_2 \qquad [\text{équilibre (1)}],$$

$$Ge + GeO_2 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2\,GeO \qquad [\text{équilibre (2)}].$$

Dans les conditions de ces expériences, GeO_2 est solide et stable tandis que GeO est volatil. Tant que la pression d'oxygène reste inférieure à

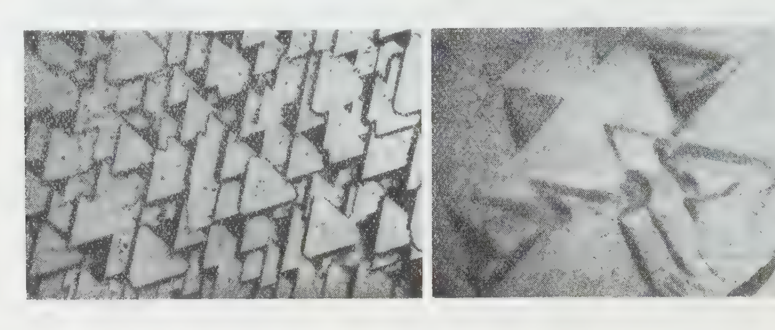


Cliché 3 (G × 250). Cliché 4 (G × 250).

Cliché 5 (G × 250). Cliché 6 (G × 250).

celle caractérisant l'équilibre (1), le germanium n'est pas oxydé : c'est le cas du traitement thermique. Lorsque la pression d'oxygène est suffisante

pour que la réaction (1) évolue dans le sens 1, le germanium s'oxyde sous forme de GeO_2, mais ce dernier disparaît à cause de la réaction (2), sens 1, tant que la pression de GeO reste inférieure à celle caractérisant l'équilibre (2), provoquant ainsi une corrosion : c'est le cas des clichés 1, 2, 3.



Cliché 7 (G × 250). Cliché 8 (G × 250).

Lorsque la pression de GeO a suffisamment augmenté, il y a formation de GeO_2 sur les figures de corrosion précédentes (*voir* clichés 4 à 8); ceci est particulièrement visible sur le cliché 7.

(*) Séance du 28 mars 1960.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1499.

(2) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 671.

(3) J. T. Law et P. S. Meigs, *Semiconductor Surface Physics*, R. H. Kingston, 1957, p. 383-400.

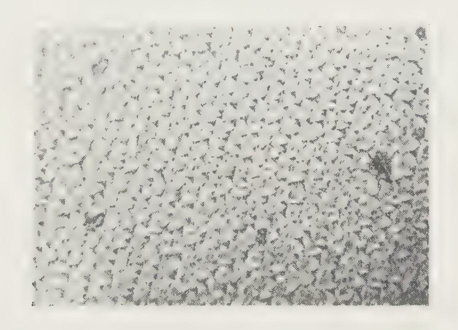
(*Institut d'Études nucléaires de l'Université d'Alger.*)

PHYSIQUE DU SOLIDE. — *Étude au diffractographe électronique de la croissance épitaxique de couches d'oxyde cuivreux sur monocristal de cuivre.* Note (*) de Mme **Josiane Bougnot**, transmise par M. Louis Royer.

L'auteur étudie, en fonction de la durée d'oxydation, la formation de couches monocristallines d'oxyde cuivreux, croissant épitaxiquement sur la face orientée suivant le plan (111) de monocristaux de cuivre. Le caractère monocristallin de ces couches est contrôlé au diffractographe électronique.

1. *Introduction.* — Dans une Note antérieure [1], j'ai étudié la formation de cristallites d'oxyde cuivreux sur des faces orientées suivant les plans (100) (110), (111) et (311) de monocristaux de cuivre. Je donne les résultats relatifs à une étude de l'oxydation en fonction du temps, d'une face orientée suivant le plan (111) du cuivre dans le but d'obtenir des couches monocristallines épaisses et continues d'oxyde cuivreux. L'oxydation est conduite sous une pression d'oxygène de $7,5.10^{-2}$ mm Hg alors que de nombreux auteurs [[2] à [5]] ont étudié l'oxydation thermique du cuivre en opérant à des pressions de l'ordre de 1 mm Hg ou supérieures.

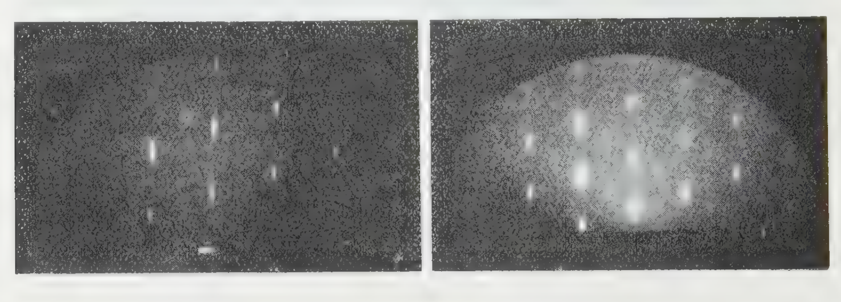
2. *Mode opératoire.* — L'orientation du support est déterminée aux rayons X, et, après les traitements mécanique, chimique et électrolytique décrits dans [1], le caractère monocristallin de la face du cristal support est contrôlé au diffractographe électronique. L'oxydation est toujours précédée d'un chauffage à 500° C durant 1 h sous un vide de 10^{-5} mm Hg. De l'oxygène pur et sec est ensuite introduit continûment dans l'enceinte contenant le four, durant un temps variable t, la température du four étant maintenue à 500° C et la pression à $7,5.10^{-2}$ mm Hg. L'oxydation étant terminée, au bout du temps t, on arrête l'arrivée d'oxygène, on laisse refroidir l'échantillon, puis on le contrôle au microscope optique et au diffractographe électronique.



Cliché 1 ($G \times 250$).

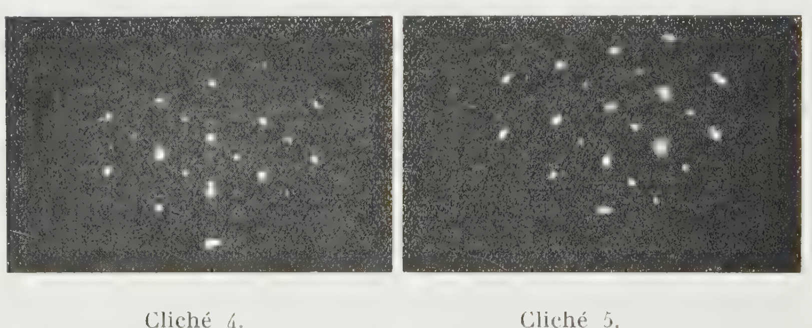
3. *Résultats expérimentaux.* — Je donne ici les résultats d'une série d'oxydations correspondant aux valeurs suivantes de t : 6, 30 et 120 mn.

L'examen au microscope optique de l'oxyde cuivreux montre que celui-ci se présente d'abord, pour $t = 6$ mn, sous la forme d'une juxtaposition de cristallites triangulaires plus ou moins jointifs (cliché 1); pour une durée d'oxydation plus longue, on parvient à une couche continue d'oxyde



Cliché 2. Cliché 3.

d'autant plus épaisse que t est plus grand et l'aspect monocristallin ne peut plus être mis en évidence au microscope optique à cause de la continuité de la surface. Les diagrammes de diffraction électronique obtenus



Cliché 4. Cliché 5.

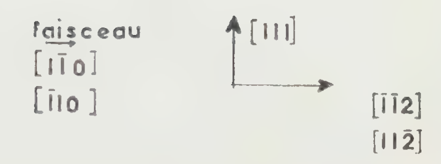
par réflexion suivant l'azimuth [110] montrent que la couche est une face (111) de l'oxyde cuivreux. Les clichés 2, 3, 4, 5 donnent un aspect de la croissance de l'oxyde en fonction du temps d'oxydation, soit 0, 6, 30 et 120 mn.

4. *Interprétation des diagrammes.* — L'examen au microscope optique des cristallites de Cu_2O [1] sur la face (111) du cuivre a montré que le plan d'accolement du Cu_2O est un plan (111) et que ces cristallites présentent tous une orientation unique. En effet, ce fait est confirmé par l'absence de points supplémentaires dans le diagramme, qui proviendraient de la formation de macles dues à une double orientation. Par contre, nous constatons sur les diagrammes du Cu_2O, la présence de points supplémentaires correspondant à des réflexions interdites d'après le facteur de structure. Ces points sont dus à la diffraction secondaire (*fig.* 6). D'autre part,

un repérage en orientation du monocristal de cuivre avant et après oxydation permet d'affirmer que l'axe [110] de l'oxyde cuivreux est parallèle à l'axe [110] du cuivre.



Fig : 6



• Reflexions normales

+ Reflexions interdites à cause du facteur de structure

(*) Séance du 28 mars 1960.

([1]) J. Bougnot et N. Nifontoff, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1683.
([2]) Y. N. Trehan et A. Goswami, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1958, p. 1703-1708.
([3]) F. Bouillon, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 60, 1951, p. 451-458.
([4]) K. R. Lawless et A. T. Gwathmey, *Acta Metallurgica*, 4, 1956, p. 153-163.
([5]) W. W. Harris, F. L. Ball et A. T. Gwathmey, *Acta Metallurgica*, 5, 1956, p. 574-581.

(*Institut d'Études nucléaires de l'Université d'Alger.*)

ACCÉLÉRATEURS DE PARTICULES. — *Modification de la structure en temps du faisceau du synchrocyclotron.* Note de M. **André Cabrespine**, présentée par M. Francis Perrin.

Les conditions d'utilisation du faisceau externe d'un synchrocyclotron pour les expériences de Physique nucléaire peuvent être considérablement améliorées en multipliant le nombre de jets de particules grâce à un dispositif électronique agissant sur les dernières trajectoires.

Le synchrocyclotron fournit un faisceau de particules accélérées pulsé au rythme de la fréquence de modulation de la tension d'accélération. Ces impulsions macroscopiques de faisceau ont des durées très faibles par rapport à la période de modulation. Ainsi le synchrocyclotron d'Orsay ([1]) fournit un faisceau externe de protons de 157 MeV en impulsions dont la durée est de 25 μs environ toutes les 2 200 μs, ce qui correspond à une utilisation effective du temps d'environ 1 %. Par contre, l'intensité de crête du faisceau peut être très supérieure au maximum acceptable par les appareils électroniques de mesure des particules.

A la suite de discussions avec MM. Verster et Keller ([1]), ([2]), ([3]), ([4]), nous nous sommes fixé pour but d'améliorer la structure en temps du faisceau pour augmenter le rendement des appareils d'utilisation, diminuer les temps d'expériences et augmenter la précision statistique obtenue.

Pour cela, nous nous sommes proposé d'arrêter le programme de fréquence principal du synchrocyclotron juste avant la sortie du faisceau et d'ajouter un programme auxiliaire d'accélération à modulation de fréquence rapide agissant seulement sur les derniers tours des trajectoires.

1. *Programme principal.* — Le programme de fréquences normal du synchrocyclotron d'Orsay est représenté sur la figure 1.

L'impulsion sort à l'instant t_1, c'est-à-dire pour une fréquence de sortie de 20,55 MHz. En réalité, l'impulsion durant 25 μs, la fréquence varie de 100 kHz pendant la durée de la sortie de l'impulsion de faisceau.

a. Dans ces conditions nous avons pu, en bloquant l'oscillateur haute fréquence pendant la sortie de l'impulsion, faire sortir celle-ci à l'instant t_2. Le rendement de cette opération est très voisin de 100 %. Nous avons pu aussi obtenir deux impulsions en plaçant le créneau de blocage de façon à couper en deux l'impulsion primaire sortant en t_1 ; il sort alors une impulsion à l'instant t_1 et une impulsion à l'instant t_2 (*fig.* 2).

b. En bloquant l'oscillateur de façon à encadrer les instants t_1 et t_2, le faisceau ne peut plus sortir. La largeur de la coupure doit être alors au minimum d'environ 300 μs.

2. *Programme auxiliaire.* — Une électrode auxiliaire d'accélération en forme de C a été introduite dans la chambre d'accélération comme indiqué sur la figure 3. Une tension haute fréquence de quelques milliers de volts,

modulée en fréquence avec une excursion de fréquence maximale de 500 kHz, peut être appliquée entre cette électrode et la masse.

a. Lorsque le programme principal de fréquences et le programme auxiliaire sont appliqués simultanément il n'y a pratiquement rien de changé. Les impulsions sortent toujours avec la même phase toutes les 2 200 μs.

b. Par contre, si l'on coupe périodiquement le programme principal comme indiqué en 1 *b*, le régime de sortie des impulsions de faisceau est complètement bouleversé et l'on peut passer à des régimes de synchrocy-

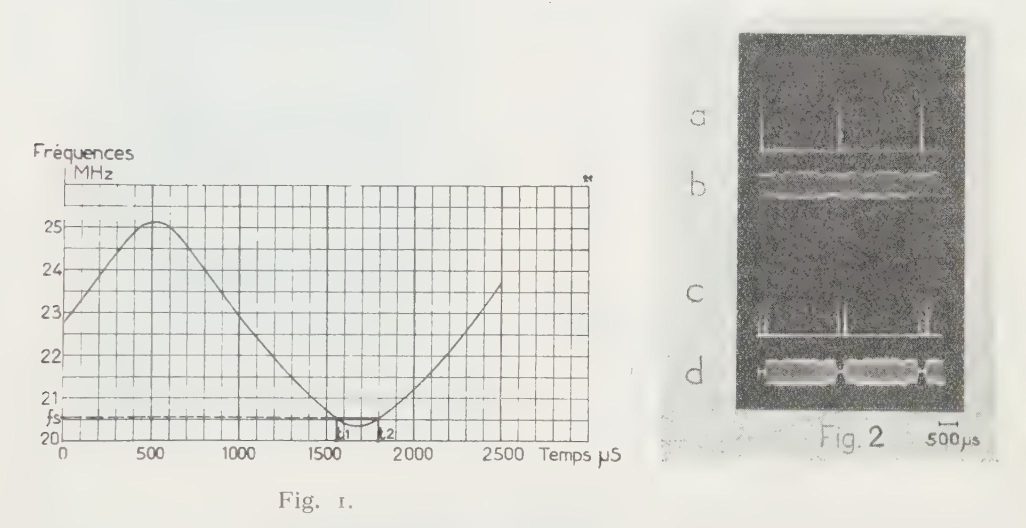


Fig. 1.

Fig. 1. — Programme de fréquences principal du synchrocyclotron d'Orsay.
Fig. 2. — *a*, impulsions normales; *b*, programme de fréquence principal;
c, impulsions dédoublées; *d*, programme permettant d'obtenir les impulsions dédoublées.

clotron à fréquence de modulation très élevée ou à des régimes stochastiques ([2]), ([3]), ([4]). Dans tous les cas, les impulsions sont réparties sur toute la période de 2 200 μs.

Les paramètres essentiels sont :

1° la phase de la coupure du programme principal;

2° la fréquence et la forme de la modulation de fréquence de la tension auxiliaire;

3° l'amplitude de cette tension;

4° l'excursion de fréquence du programme auxiliaire.

Pour une excursion de fréquence allant de 20,5 à 21 MHz, la tension d'accélération du programme principal étant nettement plus importante que celle du programme auxiliaire et la fréquence de modulation étant de 10 000 Hz par exemple, on peut observer successivement en modifiant la phase de la coupure 1 *b* dans le sens des avances :

1° un fonctionnement synchrocyclotronique à 10 000 impulsions/s;

2° un fonctionnement stochastique ensuite.

Cela se justifie par la perte du synchronisme de phase lorsque l'intervalle dans lequel le programme auxiliaire agit seul devient suffisamment large.

Pour les fréquences de modulation faibles la plage de fonctionnement synchrocyclotronique s'élargit; par contre, pour les fréquences suffisamment élevées, on ne peut pratiquement plus obtenir le synchronisme.

Les photographies ci-dessous (*fig.* 4) sont les oscillogrammes des impulsions de faisceau externe et de la tension haute fréquence du programme

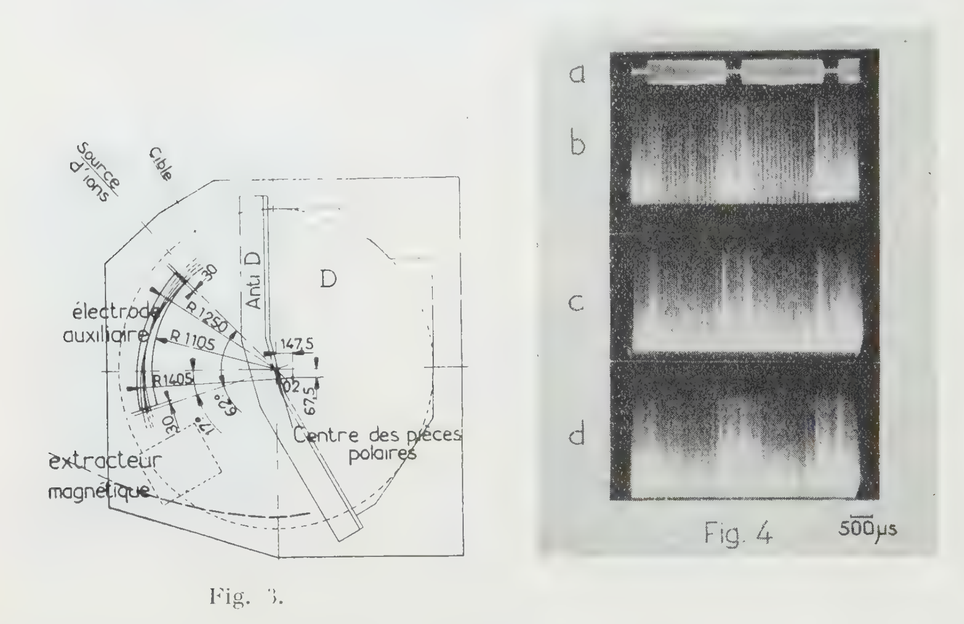


Fig. 3. — Synchrocyclotron d'Orsay.
Plan de la chambre d'accélération après introduction de l'électrode auxiliaire.

principal. La puissance haute fréquence appliquée à l'électrode auxiliaire est de 2 à 3 kW.

Le rendement global dans ces conditions peut être apprécié en mesurant l'intensité moyenne du faisceau avec et sans coupure du programme principal, à l'aide d'une chambre à ionisation proportionnelle et d'un intégrateur. Il peut atteindre et dépasser 50 %. Une répartition à peu près uniforme en intensité pendant la période de 2 200 μs est obtenue avec un rendement de 25 %. Ces mesures se poursuivent actuellement ainsi que l'étude de l'influence de la forme de la modulation de fréquence.

(1) N. F. Verster, *Symposium C. E. R. N.*, 1956, p. 153 [*Revue Technique Philips* (sous presse)].

(2) R. Keller et K. H. Schmitter, *C. E. R. N.*, 58, n° 13, 1958.

(3) R. Keller, L. Dick et M. Fideraco, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3154.

(4) R. Keller, *Int. Conf. on High Energy Accelerators and Instrumentation, C. E. R. N.*, 1959, p. 187.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire, de l'action de différents solvants sur l'acétylacétate d'éthyle.* Note (*) de Mme **Claude Giessner-Prettre**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous nous sommes proposée d'étendre à l'acétylacétate d'éthyle les études antérieures, par résonance magnétique nucléaire, sur l'isomérie céto-énol de l'acétylacétone ([1]), ([2]), ([3]) : Proportions de forme énol de l'acétylacétate d'éthyle dans divers solvants. Déplacement de la raie CH_2 cétonique. Action de solvants très basiques.

1. *Étude, à l'aide des raies* CH_3—, *des modifications de l'équilibre céto-énol pour divers solvants organiques.* — L'acétylacétate d'éthyle peut exister sous deux formes : céto ou énol.

$$\overset{a}{CH_3}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{b}{CH_2}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-\overset{c}{CH_2}-\overset{d}{CH_3} \qquad \overset{a'}{CH_3}-\underset{\underset{\underset{H}{|}}{O}}{\overset{}{\underset{|}{C}}}=\overset{b'}{CH}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-\overset{c}{CH_2}-\overset{d}{CH_3}$$

Le spectre de résonance magnétique nucléaire (Trüb Täuber, 25 MHz, repère cyclohexane, bandes latérales) de l'acétylacétate d'éthyle *pur* montre deux raies nettement distinctes vers 13 et 20 Hz pour les deux groupes de protons CH_3— *a'* et *a*. Nous avons mesuré leurs intensités relatives et montré qu'il existe, dans le produit *pur*, 7 % *de forme énol*, ce qui est conforme au résultat obtenu par voie chimique.

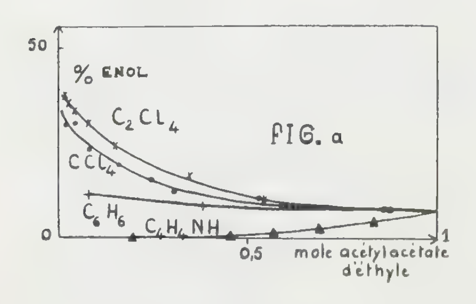
Les spectres de solutions d'acétylacétate d'éthyle dans le *tétrachlorure de carbone, le tétrachloréthylène et le benzène*, montrent que le *pourcentage de forme énol augmente* par dilution de l'acétylacétate d'éthyle. Par contre, lorsque le *pyrrole* est utilisé comme solvant, le pourcentage de forme énol *diminue* rapidement par dilution (il n'est plus mesurable pour une solution contenant 0,2 M d'acétylacétate d'éthyle et 0,8 M de pyrrole, *fig. a*). Il semblerait, qu'à dilution infinie dans le tétrachlorure de carbone et le tétrachloréthylène (*fig. a*), il y ait des quantités sensiblement égales de forme céto et de forme énol : ce résultat est obtenu par extrapolation des courbes (des solutions de concentration inférieure à 0,0075 M n'ont pu être étudiées).

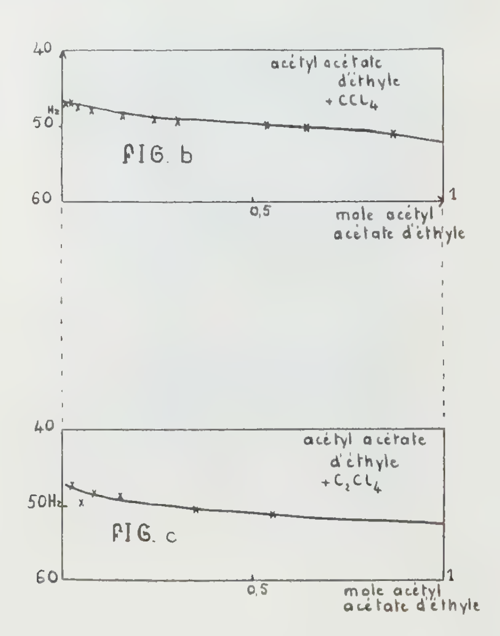
D'autres solvants, tels que la pyridine ou le chloroforme, ne paraissent pas modifier l'équilibre.

Nos résultats sont en accord avec la théorie selon laquelle les solvants, dont le moment dipolaire est nul ou faible, favorisent la forme énol ([4]), et les résultats expérimentaux de Reeves pour l'acétylacétone ([1]).

2. *Étude de la raie* —CH_2— *cétonique.* — Les spectres de solutions d'acétylacétate d'éthyle, dans le tétrachlorure de carbone, le tétrachloréthylène et le benzène, montrent un *déplacement de la raie* —CH_2— cétonique (*b*) vers les champs élevés (*fig. b* et *c*). Ce déplacement correspondrait à une désassociation des molécules d'acétylacétate d'éthyle, qui sont

sous la forme céto [CH_2— (*b*), créerait l'association avec —C=O]. Par contre, les mélanges acétylacétate d'éthyle-*pyrrole* ne montrent *aucun déplacement* de la raie *b*. Ceci peut s'expliquer par la formation d'un complexe; la naissance d'un pont d'hydrogène, entre le —NH du pyrrole et l'oxygène cétonique, expliquerait le bloquage des molécules sous la forme céto, et le fait que la raie *b* ne se déplace pas. De plus, ces résultats sont en accord avec ceux qui correspondent aux mélanges acétylacétone-pyrrole (1), (3).





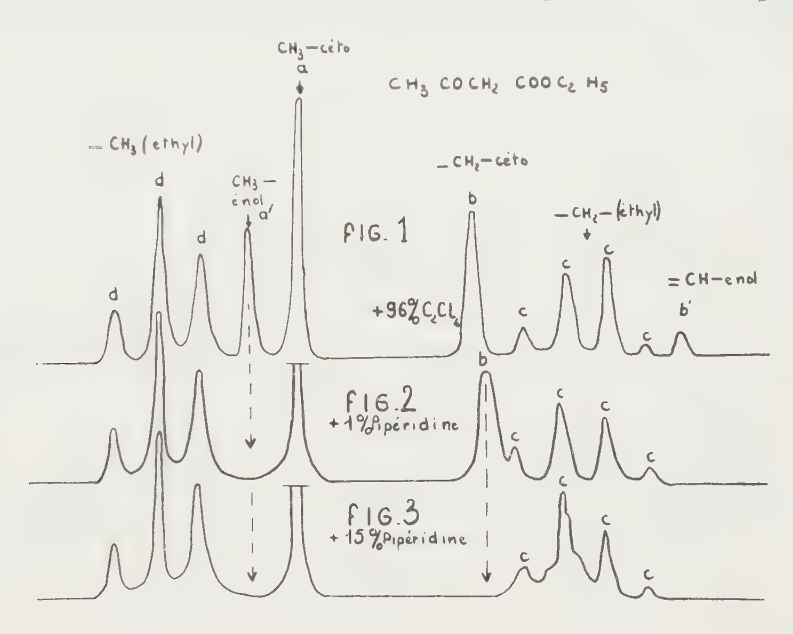
3. *Action de solvants très basiques.* — Les solvants utilisés ont été (par ordre décroissant des pK) la morpholine, la triéthyleamine et la pipéridine, en se basant sur les résultats obtenus par G. Mavel (5). Ces solvants ne favorisent pas la forme énol; pour moins de 1 % de pipéridine, la *raie a'* (CH_3— énol) et la *raie b'* (=CH—) *disparaissent complètement* (*fig.* 2). Lorsque la concentration en acétylacétate d'éthyle diminue, *la raie b* (—CH_2—) *s'aplatit et disparaît même totalement pour* 15 % *de pipéridine* par exemple (*fig.* 2 et 3). Ce phénomène se produit pour des mélanges de plus en plus concentrés en acétylacétate d'éthyle, lorsqu'on passe de la morpholine à la triéthyleamine et à la pipéridine.

Dans le cas de la morpholine et de la pipéridine, ce phénomène peut s'expliquer par un mécanisme d'échange entre les hydrogènes très acides du —CH_2— cétonique et le groupement —NH très basique du solvant.

Mais, dans le cas de la triéthyleamine, ce phénomène ne peut s'interpréter que par une ionisation de la molécule d'acétylacétate d'éthyle.

4. *Recherche du —OH énolique.* — La raie du groupement OH énolique n'est jamais apparue (même lorsque le pourcentage de forme énol était élevé) sur les spectres des solutions binaires citées ci-dessus. Par contre,

en ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour affiner les raies, dans CCl_4 ou C_2Cl_4, on voit apparaître, suivant les cas, deux raies. La première se trouve aux environs de 150 Hz du repère cyclohexane, et la seconde vers 260 Hz. Vraisemblablement, la première correspond à un



phénomène d'échange entre l'acide et le OH énolique, la seconde a la position normale d'un OH énolique (sa position reste comparable à celle observée pour l'acétylacétone).

(*) Séance du 28 mars 1960.

(1) L. W. Reeves, *Canad. J. Chem.*, 35, 1957, p. 1351-1365.

(2) M. et R. Freymann, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 677.

(3) F. J. Balta Calleja, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1101.

(4) M. J. S. Dewar, *The Electronic Theory of Organic Chemistry*, Oxford, 1952, p. 101.

(5) G. Mavel, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1753.

(Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Sorbonne.)

RAYONS COSMIQUES. — *Relations entre les perturbations d'intensité du rayonnement cosmique et la structure de l'activité solaire.* Note (*) de MM. **André Fréon, Jean-Pierre Legrand** et **Michel Trellis**, présentée par M. André Danjon.

1. Dans des publications antérieures nous avons étudié, d'une part, certains types de perturbations auxquelles Legrand a donné le nom de « prébaisses » (1), (2) et d'autre part, la stabilité de phase des variations récurrentes du rayonnement liées à la période de rotation solaire, stabilité qui implique une permanence d'activité de certaines régions solaires (3), (4) qui a été effectivement observée dans l'étude de la couronne (5). Nous avons cherché à préciser les relations entre ces divers phénomènes. Les résultats que nous résumons ici sont relatifs à la période allant du 15 avril 1957, début de la rotation solaire n° 1386 au 8 août 1959, fin de la rotation n° 1416, soit durant 31 rotations solaires consécutives.

2. Comme indice de l'activité solaire on a pris l'intensité de la raie coronale 5 303 Å. La courbe C (*fig.* 1) donne les écarts en pour-cent par rapport à l'intensité moyenne de cette raie, intégrée pour toute la période envisagée, entre les latitudes 0° et 60° Nord, en fonction de la longitude solaire (coordonnées de Carrington).

L'activité Sud durant la même période, bien que présentant certains caractères communs avec l'activité Nord, est moins significative. Son niveau moyen et ses variations sont plus faibles.

Les valeurs moyennes journalières de l'intensité du rayonnement cosmique et les jours de début des prébaisses ont été ordonnées en fonction de la longitude du méridien central solaire à midi le jour de chaque observation. La courbe I (*fig.* 1) donne les écarts en pour-cent par rapport à la moyenne de l'intensité de la composante nucléaire du rayonnement (détecteurs de neutrons des stations du Pic-du-Midi, France et de Port-aux-Français, îles Kerguélen). La liste des débuts de prébaisses, détectées à la station de Limeil-Brévannes (télescope sans écran absorbant) a été établie après comparaison avec les enregistrements (mésons μ et neutrons) des deux stations précédentes. On a ainsi retenu 25 cas de prébaisses de types I, II et III (suivies d'orage cosmique) et 21 cas de prébaisses type IV (non suivies d'orage) (2).

3. La courbe C (couronne) présente un net maximum vers 320° de longitude, fait déjà signalé dans les publications précédentes (5), (3), (4) ainsi qu'un maximum secondaire vers 100°. La flèche indique le sens de rotation du Soleil, d'Est en Ouest.

La stabilité de phase des variations récurrentes de l'intensité cosmique, constatée antérieurement (3) pour la période allant du 1er octobre 1956 au 6 juin 1958, s'est maintenue jusqu'à la fin de la période que nous consi-

dérons ici. La courbe I (*fig.* 1) résulte de la superposition de 31 séquences consécutives présentant entre elles des caractères récurrents communs. Une région de pente négative maximale peut donc, statistiquement s'interpréter comme celle où ont lieu le plus grand nombre de débuts d'orages cosmiques (phase initiale descendante). On observe deux régions de ce type (en traits forts sur la courbe) qui coïncident sensiblement avec les maximums d'intensité coronale. De même, le minimum *m* de la courbe doit

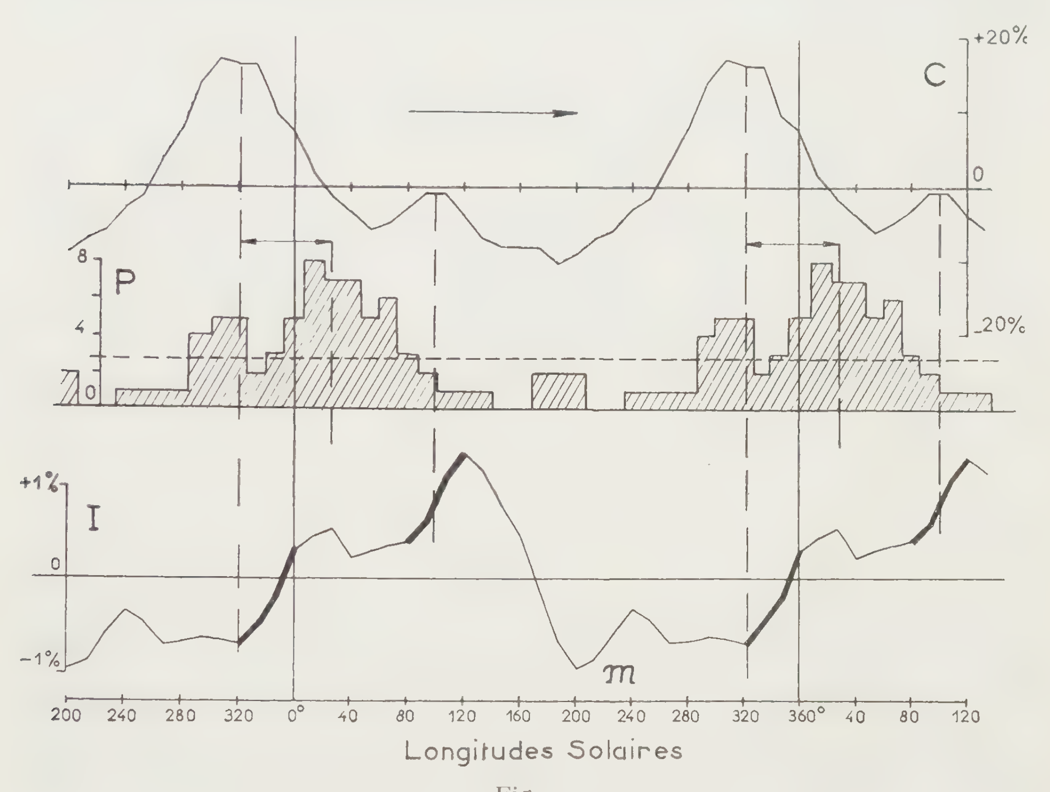


Fig. 1.

coïncider avec le moment de la période auquel prennent fin le nombre maximal de phases initiales des orages. Cette relation entre l'intensité du rayonnement et l'activité solaire est conforme à ce qu'on en connaît déjà : Les orages débutent, en moyenne, au moment où les centres actifs solaires arrivant vers le centre du disque, les jets de particules solaires, sensiblement radiaux, passent au voisinage de la Terre. La fin de la phase décroissante a lieu, en moyenne, 5 jours après le passage du centre actif au méridien central. Cette valeur est précisée par la courbe I/C (*fig.* 2), qui donne le coefficient de corrélation entre les deux courbes I et C de la figure 1 en fonction de leur décalage relatif. Le décalage observé est en accord avec la somme du temps de transit Soleil-Terre des particules (1 à 2 jours) et de la durée moyenne de la phase initiale des orages.

4. Il ne semble pas possible d'expliquer par le même mécanisme les

relations entre les prébaisses et l'activité solaire. L'histogramme P (*fig.* 1), donne le nombre des débuts de prébaisses pour chaque jour de la rotation solaire. Sa caractéristique essentielle est l'accumulation des événements vers la longitude 40°. Le nombre maximal de débuts de prébaisses a donc lieu plusieurs jours avant le passage de la zone d'activité maximale au centre du disque. La courbe de corrélation P/C (*fig.* 2) obtenue comme précédemment, précise que ce décalage est de 5 à 6 jours, c'est-à-dire que les prébaisses débutent, en moyenne, peu après l'apparition des centres actifs au bord Est du disque solaire.

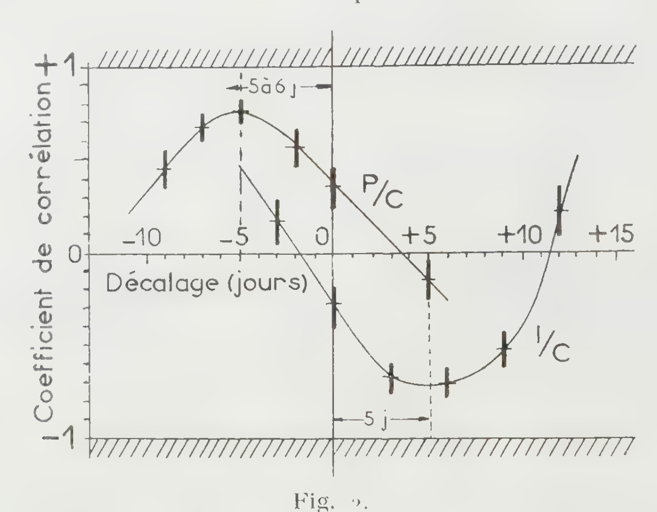


Fig. 2.

On peut penser, et c'est l'explication que nous proposons au titre d'hypothèse de travail, que ces prébaisses sont dues à l'effet de nuages de particules, peut être moins intenses que les jets radiaux responsables des orages, mais émis d'une façon plus continue et plus isotrope. Le délai de 1 à 2 jours observé entre l'apparition des zones actives à l'extrême bord Est du disque et le début des prébaisses est en accord avec une telle explication.

L'analyse détaillée du groupe de perturbations des 11, 15 et 17 juillet 1959, que nous venons d'effectuer, est compatible avec l'existence de ces deux mécanismes : Le centre actif 5265 est le siège d'une éruption 3^+ le 10 alors qu'il est au voisinage du bord Est, la première perturbation commence 36 h plus tard, elle est suivie d'un *palier* qui dure plus de 3 jours. Deux nouvelles éruptions du même centre, 3^+ et 3, ont lieu les 14 et 16, alors qu'il se trouve au voisinage du centre du disque. Ces deux éruptions sont suivies à 30 et 19 h d'intervalle d'orages cosmiques du type Forbush (phase remontante de restitution suivant immédiatement la phase initiale descendante).

(*) Séance du 21 mars 1960.
(1) J. P. LEGRAND, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 70.
(2) J. P. LEGRAND, *Ann. Géophys.*, 16, fasc. I (sous presse).
(3) A. FRÉON, J. BERRY et J. P. COSTE, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 674.
(4) A. FRÉON, *Comptes rendus*, *Congrès de Moscou*, juillet 1959 (sous presse).
(5) M. TRELLIS, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1964.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la résistivité électrique d'une phase de gallium instable à la pression atmosphérique.* Note (*) de MM. **Louis Bosio, André Defrain** et **Israël Epelboin**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous avons signalé qu'il est possible de refroidir notablement le gallium surfondu et que, lorsque la surfusion cesse, la courbe représentative de la température en fonction du temps peut présenter un palier important à — 16,3 ± 0,2° C. A l'époque, nous avons supposé que ce palier correspondait à la formation d'une phase instable à la pression atmosphérique. Depuis, des études par diffraction des rayons X ont prouvé qu'il s'agit d'une phase solide dont la structure cristalline est différente de celle du gallium usuel (ou gallium I). Des diagrammes de cristal tournant, portant sur des oscillations utiles de 30° du porte-échantillon contenant 5 g de gallium, ont montré qu'à la température θ_2, il se forme un monocristal [1]. D'autre part, des mesures de changements de volume [2] ont prouvé que la phase ainsi obtenue est plus dense que le liquide et par conséquent, plus dense que le gallium I. Des études de résistivité que nous décrirons ici confirment que cette nouvelle phase est plus compacte que la phase solide ordinaire.

Par suite de la durée de vie très limitée de la phase instable, nous étudions la variation de la résistivité électrique pendant la solidification du métal à la température θ_2. Connaissant la résistivité du liquide [3], nous en déduisons celle de la phase instable après la solidification totale du métal. Le métal liquide est réparti en plusieurs branches perpendiculaires deux à deux et constituées par des tubes de 10 cm de longueur et de 2 mm de diamètre. L'ensemble est placé dans une enceinte thermostatique maintenue à — 30° C, mais les tubes sont munis de gaines chauffantes qui provoquent entre leurs extrémités un gradient de température entraînant une croissance linéaire du solide en fonction du temps.

Considérons deux branches perpendiculaires : la cristallisation de la phase instable s'amorce au sommet A de l'angle droit ainsi constitué, la température θ du métal placé en cet endroit est indiquée par la soudure d'un couple thermoélectrique alumel-chromel. La direction du courant électrique qui sert aux mesures potentiométriques est celle de l'axe des tubes contenant le métal. Plusieurs électrodes *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f* disposées dans cet ordre à partir du sommet A, sur chaque branche, permettent de suivre les variations de résistance. Les intervalles *ab*, *bc*, *de* et *ef* sont respectivement égaux à 1 cm, l'écart entre les électrodes *c* et *d* est de 3 cm.

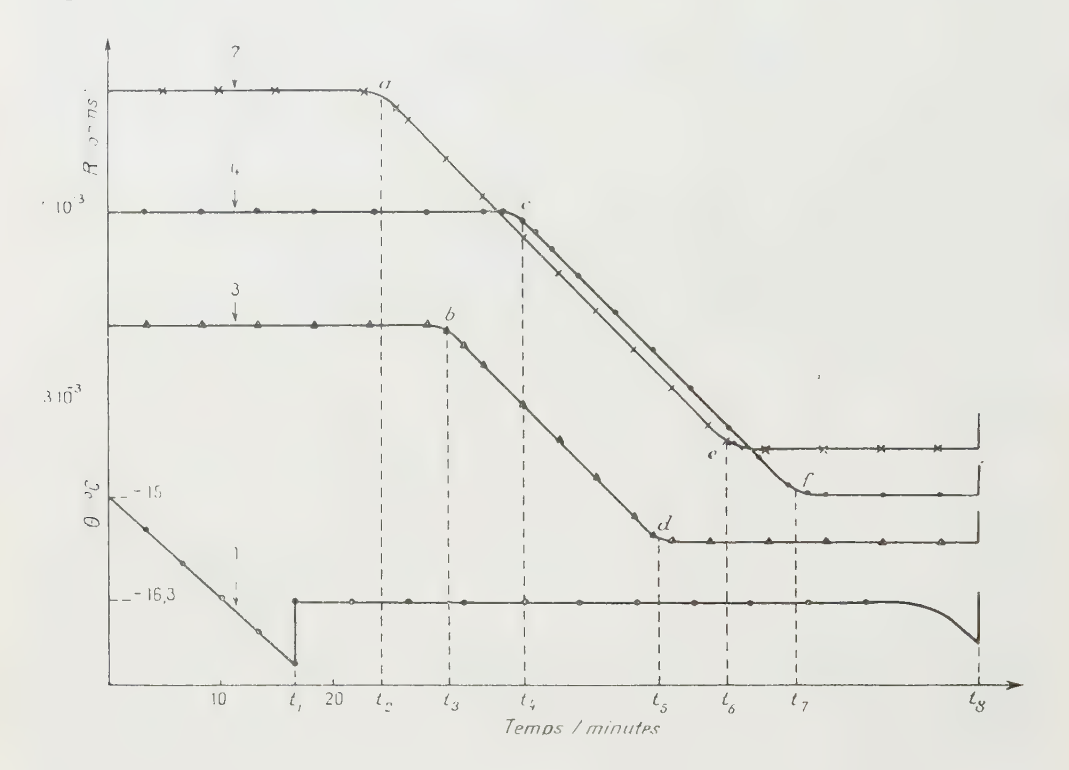
Sur le graphique (*fig.* 1), nous avons représenté, en fonction du temps :

— sur la courbe 1 : la température θ du métal mesurée en A;

— sur les courbes 2, 3 et 4 : la variation des résistances entre les électrodes *a* et *e*, *b* et *d*, et *c* et *f* d'une branche, au cours d'une expérience.

A l'instant t_1, la température est — 17,8° C au sommet A et la solidification s'amorce; au temps t_2, la phase solide atteint l'électrode *a* et l'on observe une variation de la résistance entre les deux points *a* et *e* (courbe 2), alors qu'aucune variation n'est enregistrée entre les points *b* et *d* (courbe 3) et *c* et *f* (courbe 4).

Au temps t_3, la solidification atteint le point *b* mais on n'observe aucune variation de la résistivité entre les électrodes *c* et *f*. La croissance du cristal se poursuit et au temps t_4, on observe une variation de la résistance entre les points *c* et *f*.



Lorsque la solidification entre les électrodes *b* et *d* (temps t_5) est complète, la résistivité entre ces points devient constante. La résistivité entre les points *a* et *e* décroît jusqu'à ce que la solidification atteigne le point *e* (temps t_6). Au temps t_7, la résistivité entre les points *c* et *f* devient constante. Enfin au temps t_8, on observe des variations brusques de la résistance et de la température qui montrent une transformation instantanée de la phase instable.

La résistance décroît linéairement en fonction du temps au cours de la solidification de la phase instable et les droites relatives à chaque tronçon sont parallèles entre elles. Le rapport *k* des résistivités du liquide et du solide est donc constant le long du tube et la croissance du cristal s'effectue linéairement en fonction du temps à partir du point A.

Les variations de résistance dans la deuxième branche se traduisent

par des courbes analogues à celles de la figure 1, mais le rapport k n'est en général pas le même pour les deux branches.

Nous avons réuni sur le tableau ci-dessous les valeurs de k mesurées simultanément (à $\pm$ 0,5 % près) à la température θ_2 dans deux directions perpendiculaires (la résistivité du gallium surfondu est 25,0 $\mu\Omega$.cm).

	k.								
Branche 1.	2,65	2,23	2,35	2,65	2,30	2,65	2,18	2,65	2,97
» 2.	2,46	2,45	2,37	2,28	2,61	2,50	2,41	2,74	2,41

On voit que le rapport k est toujours supérieur à 2 ; ce résultat a d'ailleurs été confirmé par une trentaine d'autres expériences ([3]). D'après la classification établie par Perlitz ([4]) ces valeurs de k caractérisent une structure compacte. Les mesures de changements de volume nous avaient déjà amenés à cette conclusion ([2]).

Des études thermodynamiques ([3]) effectuées sur cette phase instable montrent qu'elle est constituée par le gallium II stable aux pressions supérieures à 12 050 kg/cm^2. D'ailleurs, Bridgman ([5]) signale que la fusion de la forme Ga II s'accompagne d'un accroissement de la résistivité électrique, mais il ne donne pas la valeur de k. D'après nos expériences, les valeurs de k varient entre 3,0 et 2,2 tandis que à — 16° C les limites extrêmes du rapport k des résistivités du liquide et du gallium I varient entre 1,9 et 0,3. Le gallium II possède donc une anisotropie de la résistivité électrique qui semble plus faible que celle du gallium I.

(*) Séance du 28 mars 1960.

([1]) H. CURIEN, A. DEFRAIN et A. RIMSKY, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* (sous presse).
([2]) A. DEFRAIN et I. EPELBOIN, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 50.
([3]) A. DEFRAIN, *Thèse*, 1960, *Métaux, Corrosion* (sous presse).
([4]) H. PERLITZ, *Phil. Mag.*, 2, 1926, p. 1148.
([5]) P. W. BRIDGMAN, *Proc. Acad. Amer. Arts Sc.*, 81, 1952, p. 205.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectres électroniques des ions organiques.* Note (*) de M. **Robert Pointeau** et Mme **Jacqueline Favede**, présentée par M. Paul Pascal.

La méthode exposée permet d'identifier les produits initiaux de la réduction électrochimique, d'étudier les spectres électroniques des ions organiques et de suivre leur évolution.

La réduction des hydrocarbures aromatiques A à une cathode de mercure donne lieu à une série de réactions dont on a admis que la première est l'addition d'un électron. Le produit initial serait donc l'ion A^-. Suivant la concentration du milieu en ions H^+, l'ion A^- réagit plus ou moins rapidement, ce qui entraîne une modification du polarogramme de certains composés, conforme à l'hypothèse initiale ([1]).

Une vérification directe de la nature du processus initial a été tentée ([2]). L'ion négatif aromatique jouissant des propriétés des radicaux libres peut être détecté par une mesure de résonance paramagnétique effectuée sur une portion de solution électrolysée. Les conditions expérimentales n'ont pas permis jusqu'à présent d'obtenir la structure hyperfine de l'ion éventuel et donc de l'identifier. Cette méthode donne donc seulement le nombre total des radicaux libres produits parmi lesquels peuvent figurer des espèces chimiques autres que A^-, AH par exemple.

Nous établissons ici une preuve expérimentale directe de la formation d'ions aromatiques en comparant les spectres électroniques des solutions partiellement réduites avec ceux des solutions d'ions obtenues par voie chimique.

Une difficulté de cette méthode réside dans l'instabilité assez grande du produit initial, qui, par ailleurs, est instantanément détruit par des traces d'oxygène. Nous avons en conséquence mis au point une cellule qui permet de réaliser simultanément la réduction électrolytique et le spectre.

La cellule est composée de trois parties indépendantes dont l'assemblage se fait simplement par le contact des faces planes rodées. La partie intermédiaire comporte un verre fritté F qui empêche la diffusion des contenus des compartiments cathodique C et anodique A. L'élimination de l'oxygène est effectuée en B par un barbotage prolongé d'azote rectifié. Le compartiment cathodique possède deux faces planes et parallèles P pour le passage du faisceau lumineux. L'électrolyse est faite entre une anode en argent et une cathode en mercure dont le potentiel est mesuré par rapport à celui d'une électrode au calomel saturée en KCl (E) dont la diffusion dans la solution est empêchée.

Le potentiel de la cathode est maintenu à une valeur légèrement supérieure au potentiel de réduction polarographique de la première vague et

nettement inférieur à celui d'une deuxième vague ou à celui de la décomposition du milieu.

Le milieu utilisé est la diméthylformamide contenant 0,1 M par litre d'iodure de tétraéthylammonium. La résistance de la cellule est assez

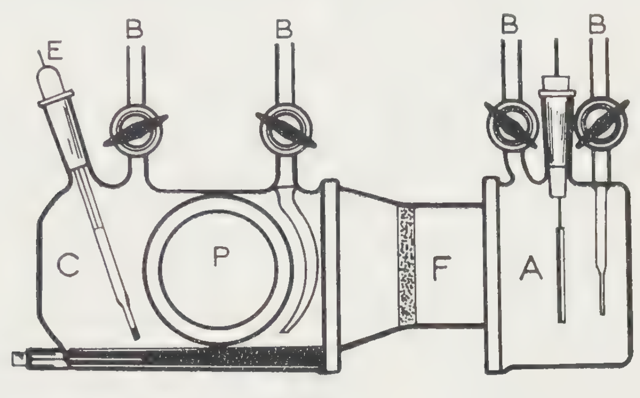


Fig. 1.

faible et le produit initial possède dans ce milieu une stabilité suffisante pour les mesures ultérieures. L'intensité du courant est de quelques milliampères. Les hydrocarbures sont dissous à des concentrations variant de 1 à 40.10^{-3} M/l. L'électrolyse fait immédiatement apparaître à la surface du mercure la couleur caractéristique de l'ion.

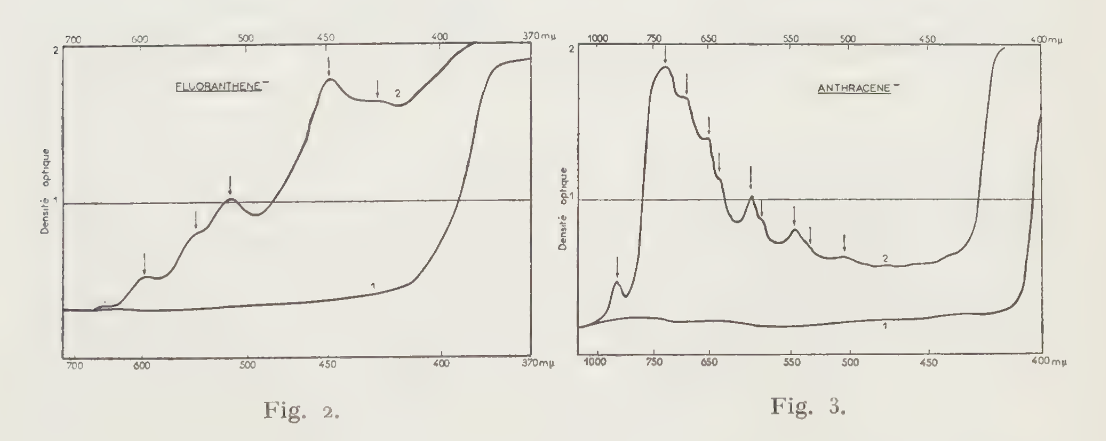


Fig. 2. Fig. 3.

Les spectres sont faits avec un spectrographe enregistreur Perkin-Elmer 4000 A entre 2000 et 350 m μ. Les bandes du milieu et celles de l'hydrocarbure non réduit ne gênent pas l'observation du produit de réduction; comme on peut le voir sur les exemples donnés. Des résultats satisfaisants ont été obtenus à partir de composés très différents.

A titre d'exemple, nous reproduisons les spectres des ions issus de l'anthracène (I), du fluoranthène (V) et donnons en outre, dans un tableau, les positions des bandes pour ceux de l'anthracène (I) du naphtalène (II),

du phénanthrène (III), du diphényle (IV), du fluoranthène (V), du biphénylène-1 diphényl-4.4 butadiène-1.3 (VI).

(I)	C.	892	793	**715**	–	663	–	598	–	548	–	–
	E.	910	–	**725**	690	653	635	592	578	547	537	507
(II)	C.	**813**	735	464	–	436	368	324	–	–	–	–
	E.	**850**	780	470	455	435	368	–	–	–	–	–
(III)	C.	**1070**	940	–	650	445	–	–	–	–	–	–
	E.	**1160**	980	730	650	460	–	–	–	–	–	–
(IV)	C.		–	**638**	616	**403**	–	–	–	–	–	–
	E.		–	**645**	–	**405**	–	–	–	–	–	–
(V)	E.		595	540	512	**448**	425	–	–	–	–	–
(VI)	E.		685	**557**	–	–	–	–	–	–	–	–

Les longueurs d'onde sont exprimées en millimicrons. Les bandes les plus intenses sont en caractères gras.

Les lignes C correspondent aux valeurs obtenues sur des solutions d'ions préparées par voie chimique [3]. Compte tenu de l'influence du milieu, nos valeurs (lignes E) en sont suffisamment voisines pour établir sans ambiguïté l'existence des ions dans le mécanisme électrolytique.

Le procédé décrit constitue un moyen relativement rapide de préparation de nouveaux ions aromatiques destinés à une étude spectroscopique. Les mesures d'intensité des bandes permettent de plus de suivre la formation et la disparition de l'ion dans ce milieu en fonction du temps. La méthode est applicable aux ions positifs. Ces recherches ainsi que l'interprétation théorique des spectres feront l'objet de prochaines publications.

(*) Séance du 28 mars 1960.

(1) G. J. Hoijtink, J. Van Schooten, E. de Boer et W. I. J. Aabersberg, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 73, 1954, p. 355.

(2) D. E. G. Austen, P. H. Given, D. J. E. Ingram et M. E. Peover, *Nature*, 1958, p. 1784.

(3) P. Balk, G. J. Hoijtink et J. W. H. Schreurs, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 76, 1957, p. 813.

(*Laboratoire de Chimie physique, Université de Bordeaux.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par spectroscopie infrarouge de l'aptitude du dichloroéthanol à s'associer par liaison hydrogène.* Note (*) de Mlle **Marie-Louise Josien** et M. **Paul Pineau**, présentée par M. Paul Pascal.

Les spectres infrarouges du dichloroéthanol en solutions diluées dans le tétrachlorure de carbone présentent une seule bande fine à 3 600 cm^{-1}. Une seconde bande, plus large, due aux vibrateurs O—H associés entre eux, apparaît vers 3 500 cm^{-1} lorsque la concentration augmente. La figure 1 A et le tableau I permettent de comparer l'absorption du dichloroéthanol avec celle de l'éthanol, du monochloroéthanol et du trichloroéthanol en solution diluée dans le tétrachlorure de carbone, à 20°.

Tableau I.

	ν_{O-H} (cm^{-1}) libre.	ν_{O-H} (cm^{-1}) chélaté.	ε^a [cm^{-1}(mol/l)].	ε [cm^{-1}(mol/l)].	$\Delta\nu^a_{1/2}$ (cm^{-1}).	A [cm^{-2}/(mol/l)].
CH_3—CH_2OH....	3633 ± 4	–	62 ± 4	63 ± 4	29 ± 2	6 500 ± 700
$ClCH_2$—CH_2OH...	3623 ± 5	3597 ± 4	50 (*)	–	47 (*)	–
Cl_2CH—CH_2OH...	–	3600 ± 4	84 ± 5	86 ± 6	26 ± 2	8 000 ± 1000
Cl_3C—CH_2OH....	–	3596 ± 4	110 ± 10	113 ± 10	24 ± 2	10 000 ± 1200

Ces résultats ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer 112, double passage, prisme de fluorure de lithium, fente spectrale 3,5 cm^{-1} environ. Les alcools chlorés nous ont été donnés par M. Cantacuzène [6]. ε^a et $\Delta\nu^a_{1/2}$ sont les coefficients apparents d'extinction moléculaire et les largeurs à la demi-intensité. Le coefficient d'extinction moléculaire corrigé ε et l'intensité intégrée A ont été calculés d'après Ramsay.

(*) Par suite du recouvrement des deux bandes, ces valeurs, correspondant à la fréquence 3597 cm^{-1}, ne sont pas comparables à celles des autres alcools.

Avec la résolution utilisée, seule la bande du monochloroéthanol est dédoublée; on sait que le maximum à 3 597 cm^{-1} est attribuable aux vibrateurs O—H d'un isomère gauche stabilisé par liaison hydrogène interne O—H...Cl, l'épaulement correspondant à l'isomère trans [1], [2], [3]. Par comparaison, on est conduit à attribuer les bandes fines à 3 600 et 3 597 cm^{-1} du dichloroéthanol et du trichloroéthanol aux vibrateurs O—H d'un isomère gauche chélaté prépondérant.

Il est intéressant de noter que les largeurs à la demi-intensité $\Delta\nu^a_{1/2}$ sont analogues pour l'éthanol, le dichloroéthanol, et le trichloroéthanol; par contre le coefficient d'extinction moléculaire ε et l'intensité A augmente de l'éthanol au trichloroéthanol. De nouvelles mesures sont nécessaires pour déterminer la part due à l'effet inductif du chlore et celle provenant de l'éxaltation d'intensité provoquée par la liaison hydrogène [4].

En vue d'apprécier l'aptitude à la polymérisation du dichloroéthanol, nous avons déterminé la variation de la densité optique, par unité de longueur, avec la concentration [5], ce qui permet de calculer la fraction Cy/Cy^0, rapport du nombre de vibrateurs O—H non associés entre

eux au nombre total de vibrateurs O—H en solution. La figure 1 B montre que dans la limite des erreurs d'expériences, les associations intermoléculaires des trois alcools chlorés sont analogues, mais nettement plus faibles que celle de l'éthanol. On retrouve bien le comportement particulier de l'éthanol mis en évidence par cryométrie [6]. Les valeurs Cy/Cy^0 sont en

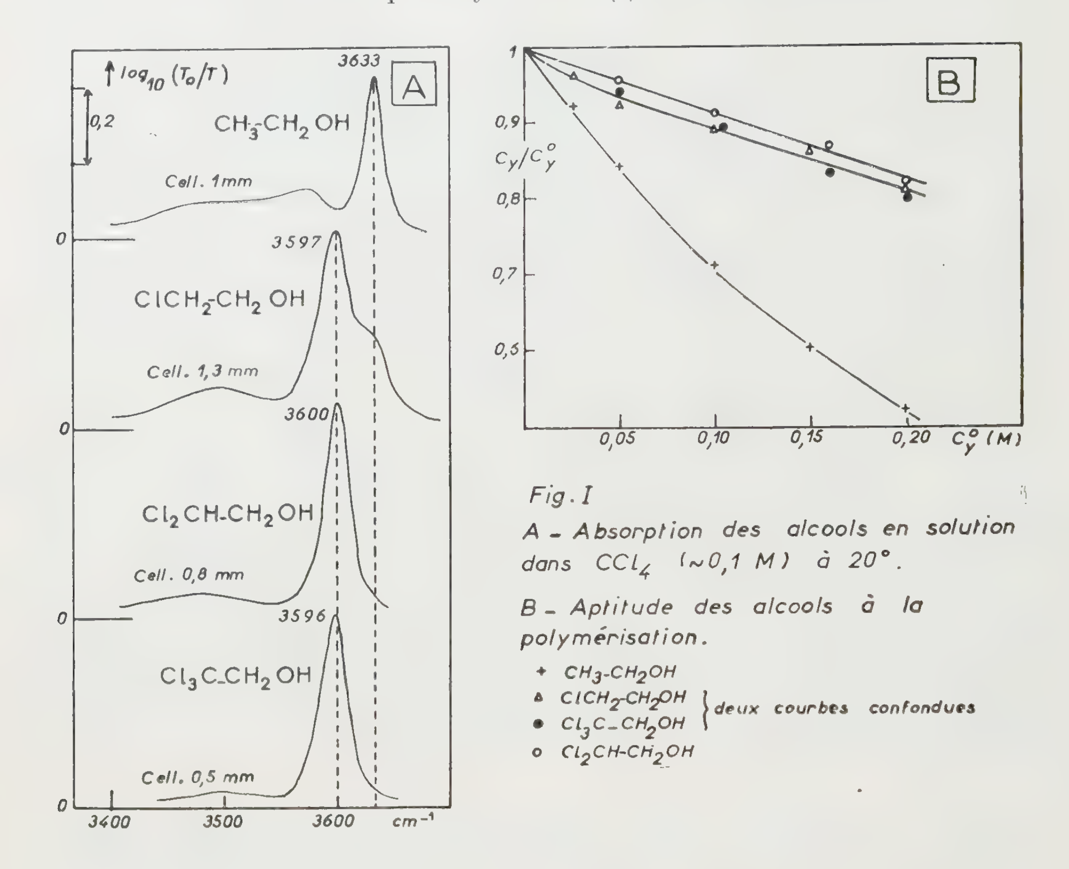


Fig. I

A – Absorption des alcools en solution dans CCl_4 (~0,1 M) à 20°.

B – Aptitude des alcools à la polymérisation.

+ CH_3-CH_2OH

△ $ClCH_2$-CH_2OH } deux courbes confondues

● Cl_3C-CH_2OH }

○ Cl_2CH-CH_2OH

bon accord pour l'éthanol avec celles calculées à partir des résultats expérimentaux d'Hoffmann [7] sur la bande 3ν (OH); elles sont 15 à 20 % inférieures à celles de Coburn et Grunwald [8].

Afin de préciser les qualités de donneur de protons du dichloroéthanol, nous avons étudié quantitativement son association et celle de l'éthanol avec la cyclohexanone par la méthode déjà décrite [5]. Si l'on suppose qu'en solution diluée le complexe formé est du type 1-1 :

$$\mathrm{R{-}OH + O{=}C\langle \rightleftharpoons R{-}OH\ldots O{=}C\langle}$$

la constante de formation peut s'écrire $K = Cx/Cy.Cz$ (Cx, Cy, Cz étant les concentrations moléculaires du complexe, de l'alcool et de la cyclohexanone à l'équilibre). La constante de formation K, la fréquence d'absorption des vibrateurs associés, la largeur à la demi-intensité $\Delta\nu^a_{1/2}$ de la bande associée et l'abaissement de la fréquence d'absorption, $\Delta\nu = \nu(\mathrm{O{-}H})$

libre ou chélaté-ν(O—H) associé, sont groupés dans le tableau II. L'association dichloroéthanol-cyclohexanone apparaît beaucoup plus importante que l'association éthanol-cyclohexanone, bien que l'aptitude à la polymérisation de l'alcool non chloré soit nettement supérieure. Des résultats analogues ont été trouvés par spectroscopie ultraviolette ([6]).

Tableau II.

	ν_{O-H} associé (cm⁻¹).	$\Delta\nu^a_{1/2}$ (cm⁻¹).	$\Delta\nu$ (cm⁻¹).	K (mol⁻¹).
Éthanol	3510 ± 6	130 ± 10	123 ± 5	$2,8 \pm 0,3$
Dichloroéthanol	3445 ± 6	180 ± 10	155 ± 5	$4,5 \pm 0,4$

Les solutions d'alcool (environ 0,04 mol/l) et de cyclohexanone (au plus 0,25 mol/l) dans CCl_4 ont été étudiées à 20°.

(*) Séance du 28 mars 1960.

([1]) L. R. Zumwalt et R. M. Badger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 305.
([2]) S. Mizushima, *Structure of molecules and internal rotation*, Academic Press Inc. Publishers, New York, 1954.
([3]) M. Kuhn, W. Luttke et R. Mecke, *Z. anal. Chem.*, 170, 1959, p. 106.
([4]) T. L. Brown et M. T. Rogers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 577.
([5]) N. Fuson, P. Pineau et M. L. Josien, *J. Chim. Phys.*, 1958, p. 454.
([6]) J. Cantacuzène, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2356.
([7]) E. G. Hoffmann, *Z. Phys. Chem.*, B 53, 1943, p. 179.
([8]) W. C. Coburn et E. Grunwald, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1318.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Fluorènes cancérigènes et synthèses de l'hémoglobine.* Note de Mlle **Simone Hatem**, transmise par M. Christian Champy.

Les fluorènes cancérigènes affectent la liaison imidazole-pyrrole qui figure dans l'édification de la molécule d'hémoglobine. Un parallélisme saisissant est relevé entre l'intensité de l'altération et l'acuité du caractère cancérigène des substances. Il semble qu'il y ait là une explication à l'anoxie des tissus cancéreux. La parenté de cette réaction à celle de l'histamine est suggestive.

Une Note récente a mis en évidence l'affinité sélective des fluorènes cancérigènes pour l'histamine. Dans la Note actuelle on retrouve la même affinité pour le noyau imidazole lorsque celui-ci se lie au pyrrole, le lien établissant vraisemblablement un pont de l'hème à la globine. Ce lien se traduit par la solubilisation du pyrrole dans l'eau en présence d'imidazole, et conduit le tracé d'une courbe de démixtion eau-pyrrole en fonction du taux d'imidazole. Les substances cancérigènes altèrent la courbe de démixtion, et ceci d'autant plus qu'elles sont plus actives. Le rôle de l'imidazole, nous allons le voir, est particulièrement déterminant. Rappelons que les quatre fluorènes en solution accusent, à titre égal, des densités optiques du même ordre dans un même milieu.

	AAF (++++)	AF (++)
EAU	1	1
GLY 20 %	25	15
GLY 50 %	188	72

Tableau I. — Valeur maximale relative de la densité optique. Solutions aqueuses d'imidazole (GLY) saturées de substances. Épaisseur traversée, $e = 0,1$ cm. La solution à 20 % comprend 20 g et la solution à 50 % comprend 50 g d'imidazole pour 100 g d'eau.

Le pyrrole dissout les substances étudiées. La densité optique $d = \text{col}(I/I_0)$ est considérable pour les solutions saturées (tableau 3). D'autre part, les valeurs maximales de d sont sensiblement égales lorsque les solutions sont au même titre. Ainsi, $d = 0,10 \pm 0,02$ pour les solutions à 1.10^{-3} % de substances observées sous 0,1 cm. La loi de Beer est observée. Les titres déterminés par pesée recoupent d'assez près les mesures optiques.

L'imidazole solubilise les substances dans l'eau. Un effet bathochrome net se produit pour les substances actives par rapport à leur solution aqueuse. Aucun déplacement sensible n'est relevé pour F (—) et l'on note un effet hypsochrome pour NF (—) dont la longueur d'onde maximale apparue à 3 360 Å dans l'eau se situe à 3 040 Å dans les solutions aqueuses d'imidazole (tableau 2). Il est intéressant de comparer la densité optique

des fluorènes actifs en présence d'imidazole aqueux, mais en prenant pour unité la densité optique de chaque fluorène dans sa solution aqueuse saturée (tableau 1). L'action de l'imidazole devenue saillante retentira sur toute l'étude en cours.

MILIEUX	λ_M AAF (++++)	λ_M AF (++)	λ_M F (–)	λ_M NF (–)
EAU	2760	2810	2620	3370
GLY 20 %	2800	2810	2620	3040
GLY 50 %	2850	2840	2630	3040
PYRROLE	2850	2900	2650	3430
S. T. H.	2850	2840	2650	3430

Tableau 2. — Longueurs d'ondes maximales (λ) des substances dans les différents milieux : eau, imidazole (GLY), pyrrole, système ternaire homogène (S. T. H.).

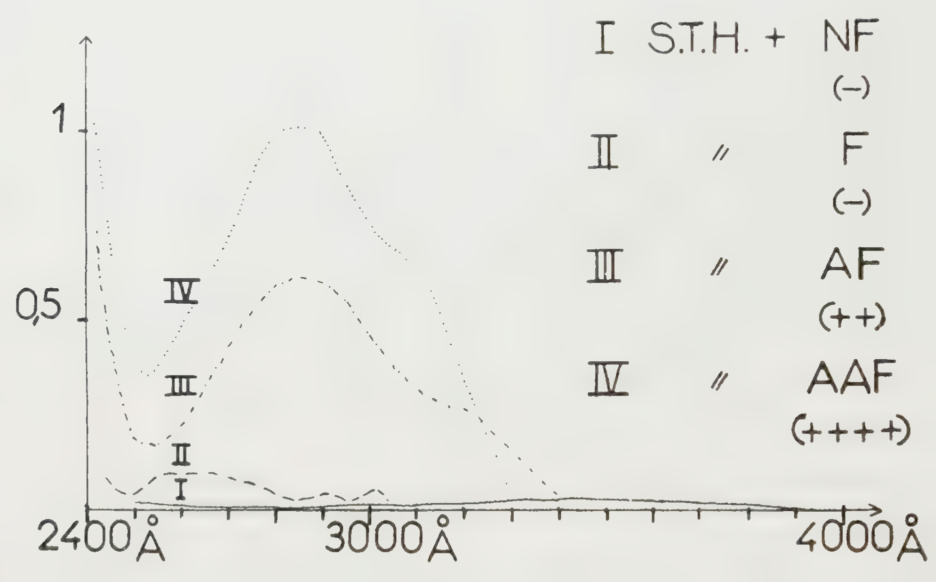
	AAF (++++)	AF (++)	F (–)	NF (–)
EAU	$8 \cdot 10^{-2}$	$24 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$
PYRROLE	$10 \cdot 10^{2}$	$20 \cdot 10^{2}$	$11 \cdot 10^{2}$	$3,6 \cdot 10^{2}$
S. T. H.	$10 \quad 10^{2}$	$6 \cdot 10^{2}$	$1,1 \quad 10^{2}$	$0,2 \cdot 10^{2}$

Tableau 3. — Densité optique maximale des substances à saturation dans les différents milieux : Eau, pyrrole, système ternaire homogène (S. T. H.). Épaisseur traversée, $e = 0,1$ cm.

Le système ternaire homogène eau-imidazole-pyrrole solubilise les substances. Dans le système contenant 1 g d'eau, 1 g d'imidazole, 1 g de pyrrole, les longueurs d'onde maximales de NF (—) et de F (—) ont conservé la position qui leur est propre dans le pyrrole; les longueurs d'onde maximales de AF (++) sont nettement influencées par l'imidazole introduit; les longueurs d'onde maximales de AAF (++++) très voisines dans les trois milieux (pyrrole, solution aqueuse d'imidazole et système ternaire homogène) ne se prêtent pas à une interprétation (tableau 2). Il est cependant remarquable que l'imidazole affecte les bandes d'un corps actif quand les corps inactifs demeurent insensibles à son apparition dans le milieu. La fixation par le système ternaire n'est pas de la même espèce dans les deux cas. On remarque, d'autre part, que AAF (++++) moins coloré que AF (++) dans le pyrrole et dans l'eau est plus absorbant dans le système ternaire (tableau 3). *Il semble*

donc que l'introduction d'imidazole dans le milieu ait donné aux différents corps leur place dans la classification des substances cancérigènes.

Reprenons le système ternaire homogène renfermant 1 g d'eau, 1 g d'imidazole et 1 g de pyrrole. Saturons-le de substances et ajoutons le pyrrole à la solution une fois filtrée, jusqu'à l'apparition de deux phases. Un déplacement de la courbe de démixtion se produit sous l'action des substances actives. En effet, à 30° le trouble apparaît à 60 % de pyrrole pour le témoin; à 59 % de pyrrole pour le mélange AF (++) et à 57 % pour le mélange AAF (++++). Les flacons saturés de substances inactives se comportent comme le témoin. Ces résultats se retrouvent pour diffé-



Densité optique approchée
du système ternaire homogène (S. T. H.) saturé de substances.
Épaisseur traversée, $e = 1\ \mu$.

rents points de la courbe. L'altération de la courbe de démixtion qui traduit la sensibilité de la liaison imidazole-pyrrole se produit donc dans l'ordre de l'activité croissante des substances.

Les communications précédentes sur l'altération de la liaison imidazole-pyrrole avaient indiqué que les substances actives réagissent avec les deux partenaires. L'étude actuelle montre que la part de chacun n'est pas égale : c'est l'imidazole qui oriente la réaction. Ce résultat conforme à celui trouvé pour l'histamine permet de penser que la fixation du facteur de croissance neuro-hormonal et l'altération du processus de synthèse de l'hémoglobine sont deux actions couplées en raison de la parenté structurale des groupements sensibles.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Problème de diffusion double avec épuisement des réservoirs.* Note (*) de MM. **Jean-Jacques Moreau** et **Jean Salvinien**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Diffusion avec précipitation de deux réactifs dans une plage de gel initialement vierge, à partir de deux réservoirs semi-infinis qui s'épuisent progressivement. On étudie théoriquement le mouvement du front de précipitation dans le cas où les coefficients de diffusion des réactifs sont égaux.

A la demande de plusieurs immunochimistes, nous étudions le problème suivant qui fait naturellement suite à celui que nous avons traité dans une précédente Note [1] :

On fait diffuser deux réactifs dans une colonne de gel cylindrique infinie (ce peut être, par exemple une couche uniforme de gel déposée sur une plaque suffisamment grande). Une tranche quelconque de la colonne est repérée par son abscisse x, seule coordonnée d'espace à intervenir dans la suite.

Au temps initial $t = 0$, la portion $(0 < x < a)$ de la colonne de gel est vide de tout réactif; la région demi-infinie $(-\infty < x < 0)$ renferme le réactif R à la concentration uniforme C_0, tandis que la région $(a<x<+\infty)$ renferme le réactif R' à la concentration uniforme C'_0.

Les réactifs diffusent l'un vers l'autre et forment un *front de précipitation* F sur le plan $x = X(t)$, *variable avec le temps :* nous allons étudier cette variation. Pour mener le calcul à bonne fin, nous nous restreignons au cas où les *coefficients de diffusion de* R *et* R' *ont la même valeur* D; les concentrations $C(x, t)$ et $C'(x, t)$ des deux réactifs vérifient donc la même équation de Fick. Ces concentrations sont exprimées en équivalents chimiques par unité de volume. Sur le front F, la combinaison étant immédiate et totale, on écrit, comme d'habitude, la nullité des concentrations et l'égalité des débits :

$$\left.\begin{aligned} C &= C' \\ \frac{\partial C}{\partial x} &= \frac{\partial C'}{\partial x} \end{aligned}\right\} \qquad \text{pour} \quad t>0 \qquad \text{et} \qquad x=X(t).$$

Si donc on définit une nouvelle fonction inconnue $K(x, t)$ par

$$K(x, t)=\begin{cases} C(x, t) & \text{si} \quad -\infty<x<X(t), \\ -C'(x, t) & \text{si} \quad X(t)<x<+\infty, \end{cases}$$

cette fonction est une solution régulière pour tout x et tout $t > 0$ de l'équation de Fick :

$$\frac{\partial K}{\partial t} = D\frac{\partial^2 K}{\partial x^2}.$$

Les conditions initiales énoncées donnent pour $t = 0$:

$$K(x, 0) = \begin{cases} C_0 & \text{si } -\infty < x < 0, \\ 0 & \text{si } 0 < x < a, \\ C'_0 & \text{si } a < x < +\infty. \end{cases}$$

La détermination de K en résulte de manière unique et l'on vérifie que la solution est

$$K(x, t) = \frac{C_0}{2} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} - \frac{C'_0}{2} \operatorname{erfc} \frac{a - x}{2\sqrt{Dt}},$$

avec la notation

$$\operatorname{erfc} u = 1 - \operatorname{erf} u = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_u^{\infty} e^{-v^2}\, dv.$$

Pour chaque valeur de t, l'abscisse $X(t)$ du front est la racine de

$$K(X, t) = 0.$$

On peut tirer de là les conclusions suivantes :

1° Le début de précipitation (peut-être imperceptible expérimentalement) apparaît à l'abscisse $X(0) = a/2$.

2° Dans le cas particulier où le rapport $\mathcal{K} = C_0/C'_0$ est égal à 1 le front reste fixe à cette abscisse.

3° La vitesse initiale de déplacement du front est

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_{t=0} = \frac{2D}{a} \operatorname{Log} \mathcal{K}.$$

4° Si l'on suppose, pour fixer les idées, $\mathcal{K} > 1$, le front se déplace vers le réservoir de R' (celui donc où la concentration initiale était la plus faible) et il en atteint la frontière primitive ($x = a$) à l'instant t défini par l'équation

$$\operatorname{erfc} \frac{a}{2\sqrt{Dt}} = \frac{1}{\mathcal{K}}.$$

5° Pour une étude numérique précise de la fonction $X(t)$ on peut user d'une représentation paramétrique

$$(1) \qquad \begin{cases} X = a \dfrac{\operatorname{erfc}^{-1} s}{\operatorname{erfc}^{-1} s + \operatorname{erfc}^{-1} \mathcal{K} s}, \\ t = \dfrac{a^2}{4D} \dfrac{1}{(\operatorname{erfc}^{-1} s + \operatorname{erfc}^{-1} \mathcal{K} s)^2}, \end{cases}$$

où l'on note erfc^{-1} la fonction inverse de erfc. Le paramètre s varie de la valeur 0 (qui donne $t = 0$) à la valeur $2/(\mathcal{K} + 1)$ (pour laquelle t tend vers $+\infty$). On peut, à chaque instant, calculer la vitesse de déplacement du front et la densité du précipité formé.

6° Pour un calcul rapide, la représentation (1) donne naissance à une

méthode graphique très simple que nous ne pouvons exposer ici, faute de place [2].

7° Enfin l'allure asymptotique de la fonction X (t) peut être précisée comme suit : Lorsque t augmente indéfiniment, le rapport $X/\sqrt{t}$ tend vers la limite $2\sqrt{D}\,\mathrm{erfc}^{-1}\,2/(\mathcal{K}+1)$. La loi de déplacement du front est donc asymptotiquement parabolique.

Conclusions. — L'étude mathématique que nous venons de résumer peut essentiellement rendre aux expérimentateurs les services suivants :

La confrontation quantitative de nos conclusions avec une expérience constitue un test des hypothèses que nous avons faites : égalité des coefficients de diffusion, combinaison totale et rapide (vis-à-vis des temps de diffusion) des deux réactifs pour donner un produit insoluble défini, non engagement des réactifs avec le gel, etc. [3].

Si ces hypothèses se révèlent admissibles, le pointé de l'évolution du front de précipitation donne une *méthode de mesure* des paramètres D et $\mathcal{K}$.

(*) Séance du 28 mars 1960.

(1) J.-J. MOREAU et J. SALVINIEN, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2918.

(2) Un Mémoire plus détaillé doit paraître en 1960 au *Journal de Chimie physique.*

(3) Des expériences sont en cours dans notre laboratoire.

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la séparation uranium-thorium au moyen d'une résine échangeuse d'ions spécifique de l'ion thorium.* Note de MM. **Jean Petit** et **Roger Lumbroso**, présentée par M. Francis Perrin.

La séparation uranium-thorium se fait quantitativement au moyen d'une résine du type formophénolique, contenant dans son réseau tridimensionnel le groupement acide salicylique. Elle se fait d'une manière convenable sur une résine du même type contenant le groupement acide sulfosalicylique. Une résine du type formophénolique ne contenant que des groupes sulfoniques est étudiée à titre de comparaison.

La séparation uranium-thorium mettant en jeu l'élution par une solution de thiocyanate d'ammonium des ions fixés sur une résine du type formophénolique contenant des groupes sulfoniques a été étudiée dans une Note précédente [1].

Nous avons introduit dans un réseau macromoléculaire le motif acide salicylique [2] en vue d'améliorer les conditions de cette séparation.

Une résine du type formophénolique a été préparée en copolycondensant le phénol, le formol et l'acide salicylique, suivant la méthode décrite par ailleurs [3] (résine RN-18).

La séparation uranium-thorium a été essayée sur cette résine et menée simultanément sur une résine analogue ne contenant que des groupements sulfoniques [4] (résine PP 4 S) de même que sur une résine contenant à la fois des groupements carboxyliques et sulfoniques (résine à l'acide sulfosalicylique : RN-16).

Les trois résines sont mises sous forme acide par un traitement à l'acide chlorhydrique trois fois normal, puis lavées à l'eau distillée jusqu'à neutralité des eaux de lavage. Elles sont introduites dans des colonnes identiques : 25 cm de longueur et 0,7 cm de diamètre.

10 ml d'une solution d'acétate d'uranyle en équilibre radioactif sont versés sur chaque résine. Ils contiennent 0,805 méquiv, soit 0,1 g d'oxyde U_3O_8. Les résines sont ensuite lavées par 25 ml d'eau.

Marche de la séparation. — 1. *Zone d'adsorption.* — Une bande brune de 1 cm environ apparaît en tête de la colonne de la résine sulfonique simple (PP_4S).

Pas de zone d'adsorption marquée pour les résines à l'acide sulfosalicylique (RN-16) et à l'acide salicylique (RN-18).

2. *Liquides effluents.* — Chaque liquide effluent est recueilli.

Il est incolore pour la résine PP_4S, coloré en vert jaune pour les résines RN-16 et RN-18.

Des quantités aliquotes de ces différents liquides de passage sont transformées en oxyde U_3O_8 par les procédés habituels et cet oxyde est pesé. Après transformation en nitrate d'uranyle, les activités sont mesurées

par rapport à un étalon, dans les quelques heures qui suivent la manipulation.

Pour la résine PP_4S, le liquide contient 2,8 % du poids total introduit et a une activité non mesurable.

Pour la résine RN-16, le liquide contient 96,4 % du poids introduit et 22 % de l'activité.

Enfin, pour la résine RN-18, le liquide contient 94,4 % du poids introduit et 8,35 % de l'activité.

3. *Élution à froid par l'acide chlorhydrique* 3 N. — Les solutions obtenues sont traitées de la même manière et donnent les résultats suivants :

PP_4S : 100 % du poids, 90 % de l'activité;

RN-16 : poids non mesurable; 70 % de l'activité;

RN-18 : poids non mesurable; 93,5 % de l'activité.

4. *Élution à chaud par l'acide chlorhydrique* 3 N :

PP_4S : rien de mesurable tant en poids qu'en activité;

RN-16 : poids non mesurable, 6,3 % de l'activité;

RN-18 : poids non mesurable, 2,2 % de l'activité.

Résultats. — Ces différents résultats indiquent une concentration importante de l'activité sur la colonne après passage de la solution d'acétate d'uranyle dans le cas des résines à l'acide sulfosalicylique (RN-16) et à l'acide salicylique (RN-18). Nous avons de cette manière, par simple passage d'une solution d'un sel d'uranium en équilibre avec sa descendance, concentré l'uranium X_1, c'est-à-dire le thorium 90 ($^{234}_{90}Th$). La présence de ce thorium a été identifiée comme précédemment (1).

Les résultats les plus nets sont obtenus avec la résine RN-18 à l'acide salicylique.

(1) J. Petit et R. Lumbroso *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 145.
(2) P. Pascal, *Traité de Chimie générale*, 11, 1932, p. 311. Masson, Paris,
(3) R. Lumbroso, *Thèse*, Paris, 1959.
(4) G. Moralli, *J. Rech. C. N. R. S.*, n° 26, 1954, p. 265-289.

RADIOCHIMIE. — *Cinétique de la radiochloration d'acide propionique en solution dans le tétrachlorure de carbone.* Note (*) de MM. **Philippe Traynard** et **Pierre Verrier**, transmise par M. Louis Néel.

La chloration radiochimique des acides organiques se développe par réaction en chaîne. L'étude de mélanges d'acide propionique et de tétrachlorure de carbone soumis à une chloration radiochimique ne donne lieu à une explication cinétique simple que pour des solutions très diluées en acide.

Conditions expérimentales. — La source de rayonnement est un appareil à rayons X. Le chlore est dissous dans le liquide. On procède au préalable à une désoxygénation par barbotage d'argon.

Réactions. — La répartition isomérique de l'atome de chlore substitué est la même que pour la photolyse [1], 30 % de substitution en α et 70 % en β [2]. Le chlore est agent propagateur de chaînes et nous nous proposons de déterminer le mécanisme cinétique en début de réaction, la vitesse de réaction étant suivie par la disparition du chlore.

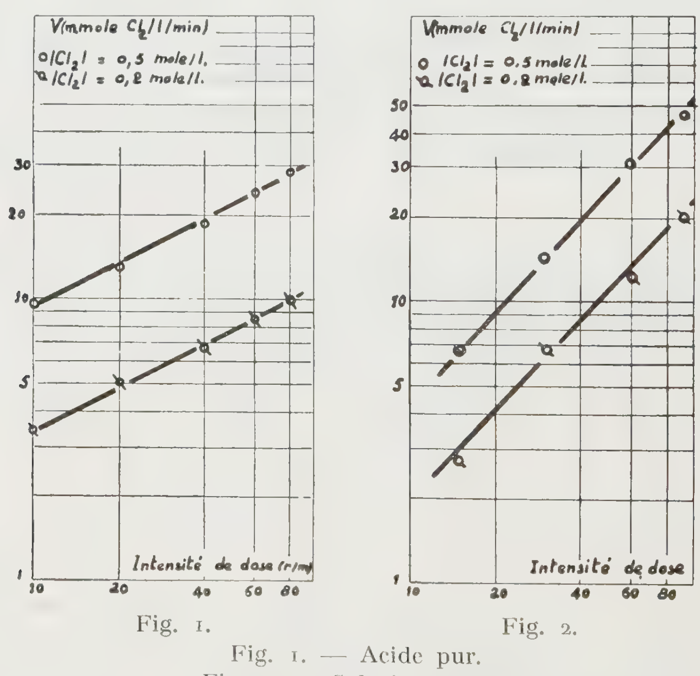


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Acide pur.
Fig. 2. — Solution diluée.
Fig. 1 et 2. — Influence de l'intensité de dose.

Influence de l'intensité de dose. — ($I < 80$ r/mn) (*fig.* 1 et 2). La chloration d'acide pur se fait pour de telles intensités, avec une vitesse sensiblement proportionnelle à la racine carrée de l'intensité de dose.

Cette propriété est caractéristique d'une terminaison par recombinaison biradicalaire.

Au contraire, la vitesse de chloration de solutions diluées en acide est proportionnelle à l'intensité de dose. La terminaison des chaînes par un phénomène monoradicalaire peut en rendre compte.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE CHLORE. — *a. Solutions concentrées en acide.* — La concentration en chlore des solutions concentrées en acide

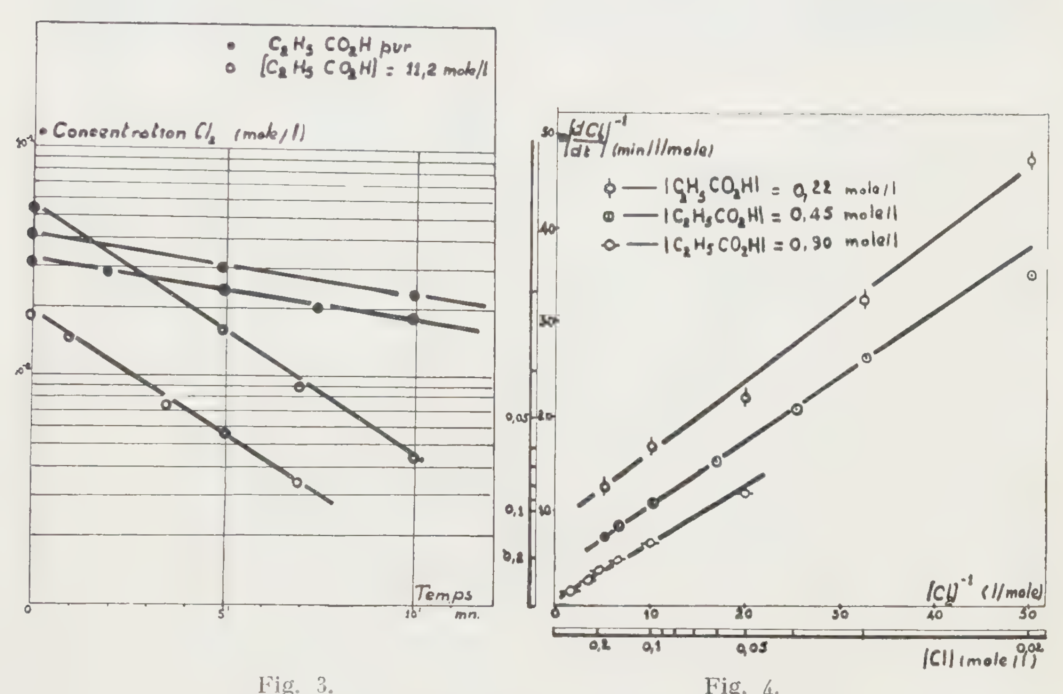


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Loi de vitesse (solutions concentrées).

Fig. 4. — Loi de vitesse (solutions diluées).

est très bien représentée par une loi exponentielle en fonction du temps d'irradiation (*fig.* 3). La vitesse de chloration étant proportionnelle à la concentration du chlore implique une disparition des radicaux libres par réaction de deux radicaux provenant de l'acide,

$$\frac{d\mathrm{Cl}_2}{dt} = \mathrm{K}\sqrt{\mathrm{I}}\,(\mathrm{Cl}_2).$$

b. Solutions diluées en acide. — Pour des solutions très diluées en acide, l'acte initial porte presque uniquement sur le tétrachlorure,

(1) $$\mathrm{CCl_4} \rightarrow \mathrm{CCl_3^{\cdot}} + \mathrm{Cl^{\cdot}} \qquad (\mathrm{GI}).$$

La propagation s'effectue par l'intermédiaire du chlore,

(2) $$\mathrm{RH} + \mathrm{Cl^{\cdot}} \rightarrow \mathrm{R^{\cdot}} + \mathrm{ClH} \qquad (k_2),$$

(3) $$\mathrm{R^{\cdot}} + \mathrm{Cl_2} \rightarrow \mathrm{RCl} + \mathrm{Cl^{\cdot}} \qquad (k_3).$$

La terminaison serait monoradicalaire, soit par l'intermédiaire du

radical $Cl^{\cdot}$ avec une constante de vitesse k_4, soit par l'intermédiaire du radical $R^{\cdot}$ avec une constante de vitesse k_5.

On en déduit la loi de vitesse

$$-\frac{d(Cl_2)}{dt} = \frac{k_3(Cl_2)}{k_4} \frac{GI\, k_2(RH)}{k_3(Cl_2) + k_5 + k_5 k_2(RH)}$$

s'exprimant de façon linéaire en fonction des inverses des paramètres (concentrations et vitesse).

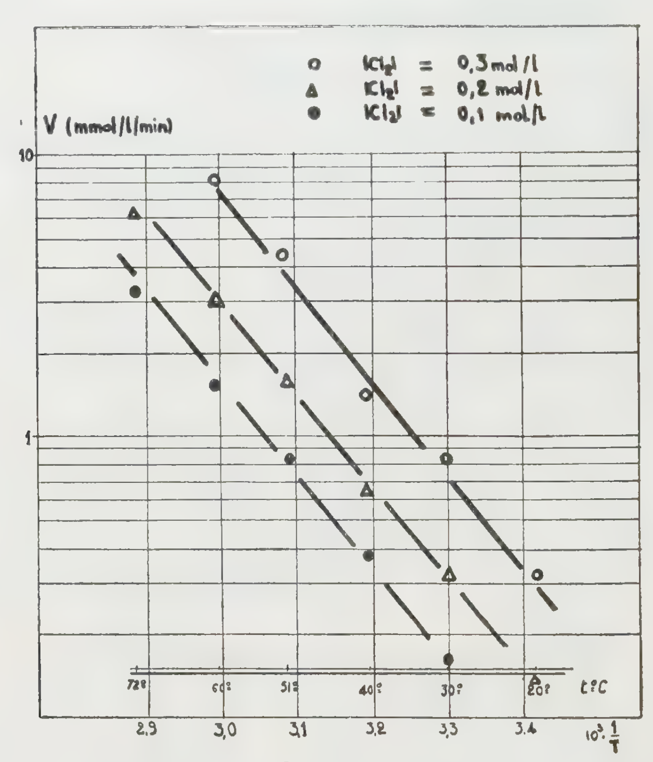


Fig. 5. — Énergie d'activation.

Les caractéristiques des droites de la figure 4 permettent d'expliciter les constantes de la loi de vitesse.

Influence de la température (*fig.* 5). — L'influence de la température sur la vitesse permet d'atteindre l'énergie d'activation E_p de la réaction de propagation : $E_p = 15{,}7$ cal/mole.

(*) Séance du 28 mars 1960.

(1) Ph. Traynard et P. Verrier, *Radiochloration d'acides organiques* (*Conférence de Varsovie sur l'application des radiosources de hautes intensités à des fins industrielles*, septembre 1959, CW/II, C 27).

(2) A. Bruylants, M. Tits, C. Dieu et R. Gauthier, *Bull. Soc. chim. belge*, 61, 1952, p. 366.

(*Laboratoire de Radiochimie, Institut Français du Pétrole, Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

RADIOCHIMIE. — *Radiosynthèse directe de certaines matières colorantes.* Note (*) de M. **Jean Loiseleur** et Mlle **Michelle Petit**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Selon la valeur du poids moléculaire des molécules irradiées, les radiations X et ultraviolettes entraînent soit la desmolyse, soit la synthèse. Ces radiosynthèses peuvent être obtenues directement, en combinant l'action simultanée du rayonnement et de la chaleur.

1. Comme il a déjà été signalé ([1]), l'évolution d'une molécule soumise à l'action des rayons X dépend de son poids moléculaire et de sa complexité. Dans tous les cas, l'action immédiate est la fixation, sur la molécule, de l'oxygène radioactivé :

1° Pour une molécule complexe, le radioperoxyde, qui a été nécessairement formé sur la périphérie de la molécule, peut induire dans sa propre molécule une oxydation progressive qui rompt les liaisons hydrogène et sulfhydryles, en entraînant la desmolyse : comme exemple du premier type, une solution d'acide desoxyribonucléique présente ainsi, au cours des jours consécutifs à son irradiation, une diminution de viscosité ([2]);

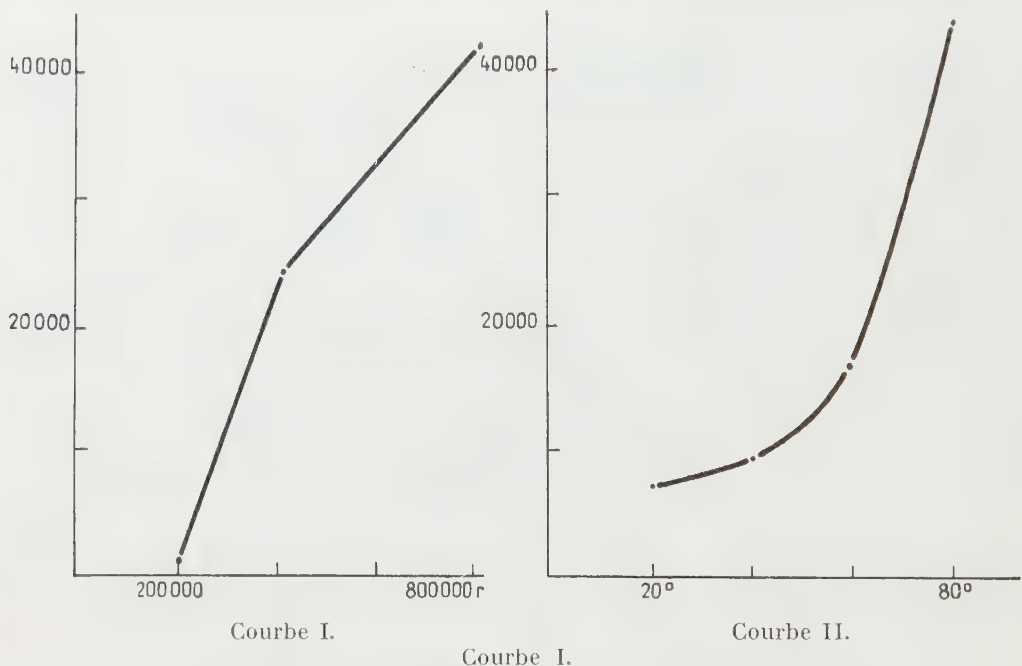
2° S'il s'agit d'une molécule de faible poids moléculaire — l'acide acétique ou le phénol par exemple — la molécule, qui vient de subir au cours de l'irradiation le degré maximal d'oxydation compatible avec les conditions de l'expérience, n'est plus susceptible de subir d'autres transformations; mais la fonction peroxyde qui est apparue lui permet de former de nouvelles combinaisons et, dans ce cas, les rayons X se comportent comme un agent de synthèse. Il en résulte ainsi l'intérêt considérable de mettre en évidence l'intervention des rayons X dans la synthèse et, non plus seulement, dans la desmolyse.

2. Un premier mode de ces radiosynthèses avait été fourni par celles de certains colorants ([3]), le bleu de méthylène notamment. La réaction comportait deux étapes successives, d'abord l'irradiation de la solution et secondairement son chauffage pour permettre au radioperoxyde primaire d'entrer en réaction. Nous proposons ici une méthode directe, permettant d'obtenir immédiatement la radiosynthèse : il suffit simplement de chauffer la solution pendant la durée de l'irradiation. Le rendement de l'opération devient alors plus élevé.

Comme objet d'étude, nous avons choisi les matières colorantes, faciles à identifier et à doser par photométrie. Nous avons opéré comparativement soit avec les rayons ultraviolets, soit avec les rayons X (tube Machlett). Pendant la durée de l'irradiation, la solution, soumise à un barbotage d'oxygène, est chauffée à 80-85°. Le volume de la solution (20 ml) est maintenu constant en compensant l'évaporation par une addition d'eau.

a. La radiosynthèse augmente avec la durée de l'irradiation: en exposant

aux rayons ultraviolets une solution de 1400 mg de chlorhydrate d'aniline dissous dans 50 ml d'HCl N/10, additionné de 250 mg de vanadate de sodium, on obtient d'abord une coloration jaune brun puis brun foncé et le noir d'aniline apparaît après 90 mn. Après 30 mn d'irradiation, et dans les mêmes conditions que précédemment, on obtient le rouge de toluylène en mélangeant, à parties égales, une solution de 850 mg de diméthyl-*p*-phénylènediamine dissous dans 50 ml de HCl N/10 et une autre contenant 800 mg de *m*-toluylènediamine dans 50 ml de HCl N/10, additionnées d'une



Courbe I.
Influence de l'augmentation de la dose de rayons X
sur la radiosynthèse du rouge de toluylène.
Courbe II.
Influence de l'élévation de la température
sur la radiosynthèse du bleu de méthylène.

trace de $CuSO_4$. Dans tous ces essais, les témoins, placés dans les mêmes conditions mais non irradiés, ne présentent aucune coloration. Le résultat est le même si l'on opère avec les rayons X. Le poids de colorant radioformé, exprimé par la mesure de la densité optique, augmente régulièrement avec la dose administrée (courbe I).

b. La radiosynthèse augmente avec la température à laquelle est soumise la solution pendant l'irradiation. Une solution renfermant 850 mg de diméthyl-*p*-phénylènediamine dissous dans 50 ml de HCl N/10, en présence de trace de SO_4Cu, est additionnée de 0,5 ml de $S(NH_4)^2$. Pour une constante durée d'irradiation (30 mn), l'élévation progressive de la température montre (courbe II) que la radiosynthèse augmente rapidement. Le violet de Lauth est obtenu dans les mêmes conditions en remplaçant la *p*-phénylènediamine par la diméthyl-*p*-phénylènediamine.

La fuschine, le vert malachite, la phénosafranine, le jaune d'acridine, le bleu d'indophénol peuvent être synthétisés très facilement par cette méthode directe avec les rayons X d'une part et les rayons ultraviolets d'autre part.

(*) Séance du 21 mars 1960.

(1) *Ann. Inst. Pasteur*, 86, 1954, p. 262.

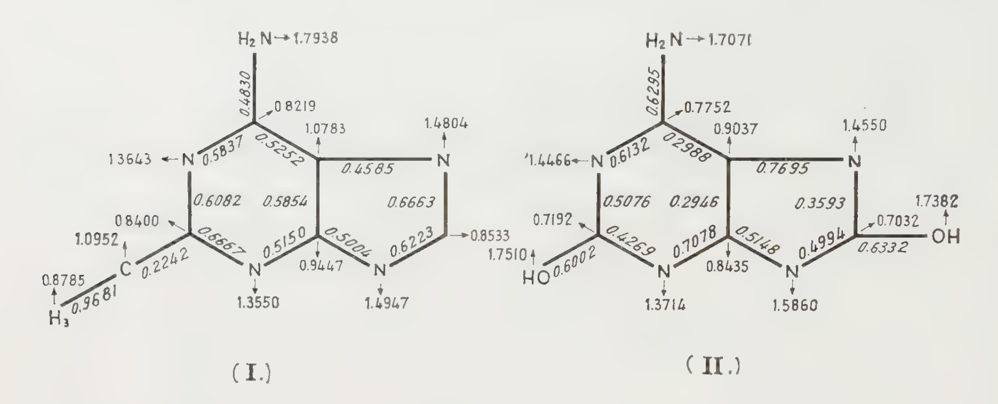
(2) J. A. Buther et B. E. Conway, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 3418; 1952, p. 834.

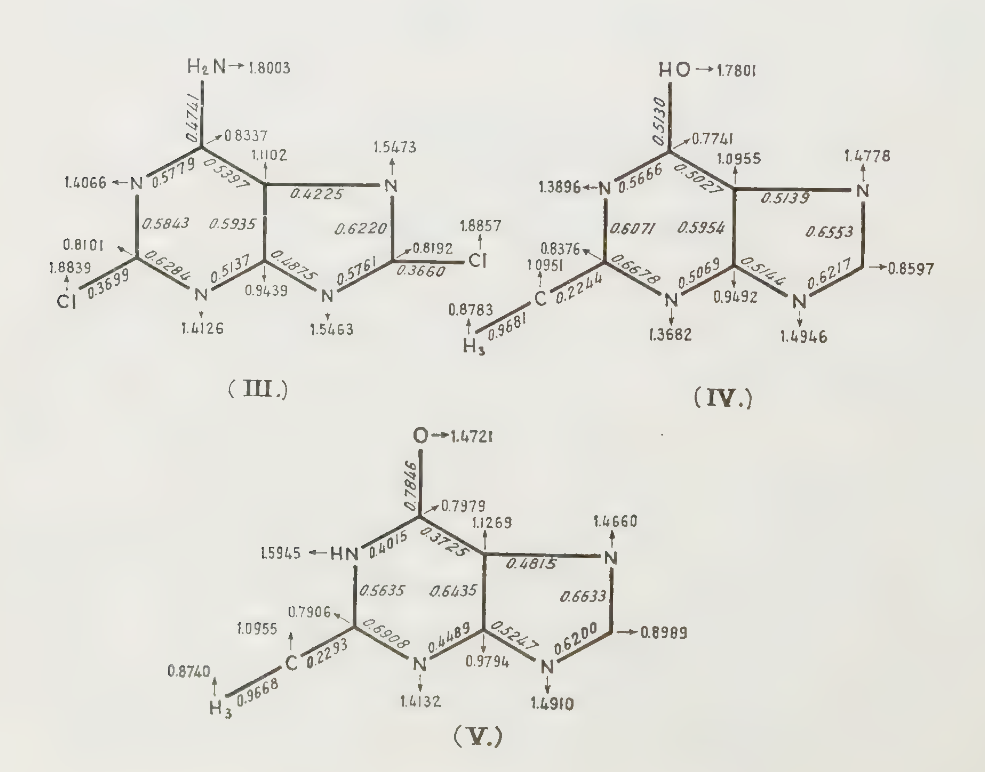
(3) A. Lacassagne et J. Loiseleur, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 417.

CHIMIE QUANTIQUE. — *Structures électroniques de quelques dérivés de l'adénine et de l'hipoxanthine.* Note (*) de M. **José Ignacio Fernández-Alonso** et Mlle **Rosario Domingo Sebastián**, présentée par M. Louis de Broglie.

En complétant nos études théoriques sur les bases puriques fondamentales et leurs dérivés, nous donnons les structures électroniques que nous avons calculées pour les composés suivants : 1-méthyladénine (I), 2.8-dihydoxyadénine (II), 2.8-dichloradénine (III) et 2-méthylhypoxanthine (forme énolique, IV; forme cétonique, V).

Sauf le composé (II), tous les autres antérieurement cités se trouvent





intimement reliés avec la vitamine B_{12} [1]. Vis-à-vis de ses activités anticancéreuses, ils ne figurent pas dans les *Cancer Chemotherapy Screening Data* I, II, III et IV [2].

Dans nos calculs nous avons suivi l'approximation LCAO MO, et nous avons accepté comme identiques les atomes $N_{(7)}$ et $N_{(9)}$ conformément à nos indications de la Note précédente [3].

Dans les diagrammes sont indiqués les indices de liaison mobile (sur les liaisons) et les densités de charge π-électronique (sur les flèches). On indique dans le tableau, les énergies de la plus haute orbitale liante et de la plus basse orbitale antiliante, ainsi que les énergies de résonance.

Nous discuterons les résultats obtenus, dans une publication postérieure [4].

	Énergies de (en unités β)		
Composé.	résonance.	la plus haute orbitale liante.	la plus basse orbitale antiliante.
I	3,795	0,5805	—0,8210
II	3,942	0,3727	—0,9728
III	4,496	0,4632	—0,9194
IV	3,706	0,5982	—0,8679
V	3,858	0,4470	—0,9134

(*) Séance du 21 mars 1960.

(1) E. L. Smith, *The Chemistry and Biology of Purines*, A Ciba Foundation Symposium, J. A. Churchill, London, 1957, p. 160.

(2) *Cancer Res.*, 18, septembre 1958; 19, avril, juillet et novembre 1959.

(3) J. I. Fernández-Alonso et R. Domingo, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2371.

(4) Ce travail a bénéficié de l'attribution d'une Bourse de la Fundación Juan March (Madrid) et de la collaboration de l'Instituto de Cálculo (Madrid).

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la déshydratation des sels par analyse thermique sous pression.* Note (*) de MM. **Antoine-Pierre Rollet** et **Roger Bouaziz**, présentée par M. Louis Hackspill.

Un dispositif d'analyse thermique sous pression a été mis au point. Il rend service dans l'étude de la déshydratation des sels. Trois exemples sont donnés. Un hydrate nouveau du métaborate de sodium a pu ainsi être mis en évidence.

De nombreux systèmes binaires : eau-sel, étudiés sous la pression atmosphérique, déposent encore un sel hydraté au point d'ébullition de la solution saturée. Entre ce dernier hydrate, observé dans les équilibres, et le sel anhydre, d'autres composés peuvent éventuellement exister. Leur recherche systématique impliquerait une étude du binaire sous une pression qui, dans certains cas, serait d'une centaine d'atmosphères. De telles études ont été entreprises, mais l'appareillage qui permet la

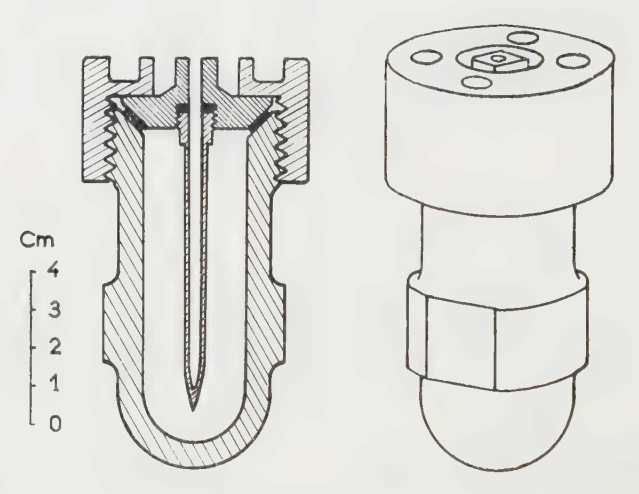


Fig. 1.

mesure des solubilités sous pression est compliqué et son emploi est peu commode.

On peut alors rechercher les équilibres solide-vapeur. Des auteurs s'y sont appliqués. La méthode est en principe excellente, mais à l'usage elle se révèle délicate et l'établissement de ces équilibres demande toujours un délai important.

De nombreux chercheurs se sont adressés à la déshydratation à température croissante en enregistrant soit la perte de masse de l'échantillon (thermobalance), soit la quantité d'eau perdue [par exemple : enregistrement de la pression de vapeur d'eau ([1])].

La thermobalance est maintenant d'un emploi généralisé. Les résultats sont quelquefois très bons avec des paliers nets; il est avantageux, ainsi que plusieurs auteurs l'ont signalé, d'utiliser une vitesse d'échauffement

petite (30°/h). Il arrive cependant que les indications données par la thermobalance soient peu claires et partant d'interprétation suspecte.

L'analyse thermique en tube fermé donne en général de bons résultats, certains équilibres solide-liquide s'établissant rapidement. Dans ce cas des paliers décèlent les hydrates qui se forment successivement. Le graphique de Tammann (longueur des paliers) permet alors de préciser la formule des hydrates.

Nous avons pour une telle étude utilisé une bombe en acier inoxydable. La figure 1 donne les dimensions et l'organisation de cet appareil. Un joint

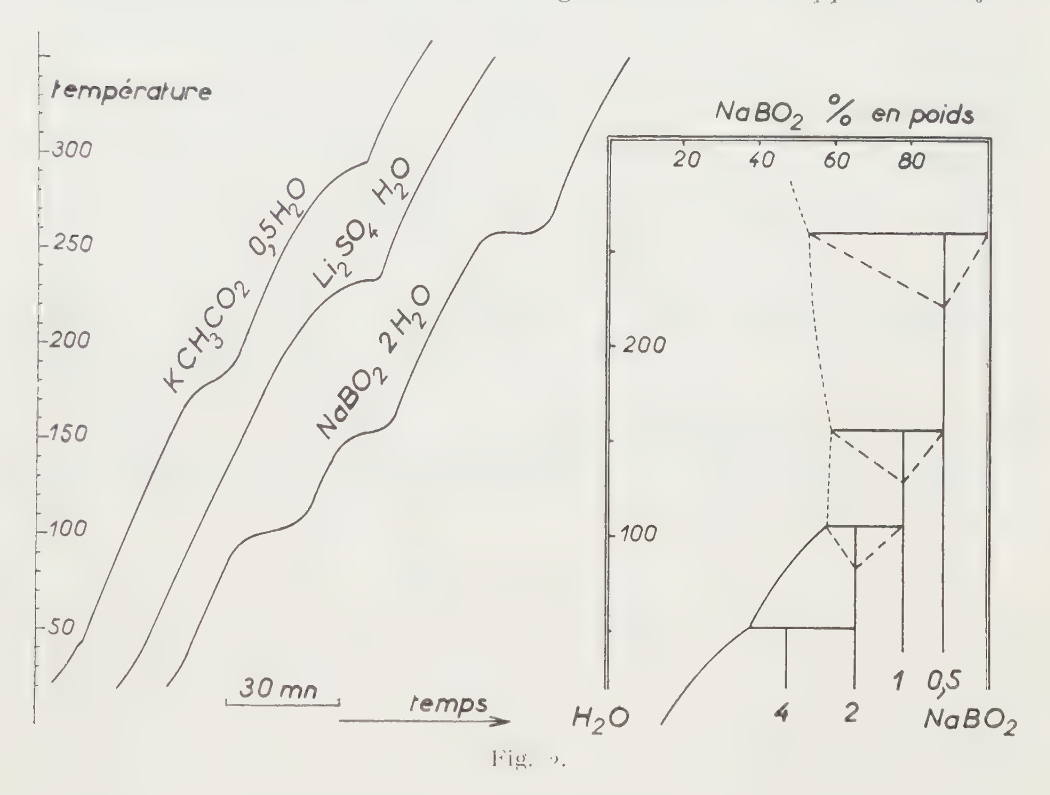


Fig. 2.

de cuivre assure l'étanchéité du couvercle qui porte un tube de diamètre extérieur 4,5 mm (2,4 intérieur), servant de gaine protège-couple.

L'échantillon en poudre remplit complètement un tube de verre ou d'argent qui se glisse dans la bombe. La gaine protège-couple est enfoncée dans la poudre pour permettre la mise en place du couvercle. La pression peut monter à 200 ou 220 atm. [2] quand la température atteint 400°. Celle-ci est donnée par un couple cuivre-constantan branché sur un potentiomètre enregistreur.

Un certain nombre de sels hydratés ont pu être étudiés à l'aide de cet appareillage. Nous nous bornerons à citer trois exemples.

Acétate de potassium. — Il cristallise avec 1,5 H_2O et donne une transition à 42°. Au-dessus c'est l'hydrate 0,5 H_2O qui se dépose dans les solutions jusqu'au point d'ébullition (161°). La courbe d'échauffement de

l'hydrate 0,5 H_2O est portée sur la figure 2 (première courbe à gauche). Il y a une trace de la transition 42°, puis une autre transition se manifeste à 185°; c'est l'acétate anhydre qui se forme. Le dernier palier correspond à l'apparition de l'acétate liquide.

Sulfate de lithium. — Les solutions ne déposent qu'un seul hydrate ($Li_2SO_4.H_2O$) entre l'eutexie glace et le point d'ébullition (105°). Campbell ([3]) a indiqué une transition à 232°,8 où le sel hydraté devient anhydre; cette transition a été mise en évidence à l'aide d'un dilatomètre en tube scellé. Sur la figure 2 on trouvera la courbe d'analyse thermique que nous a donné l'hydrate. Un palier à 233° confirme les résultats de Campbell.

Métaborate de sodium. — Trois hydrates lui étaient attribués jusqu'ici : $NaBO_2$. $4H_2O$; $NaBO_2$. $2H_2O$ et $NaBO_2$. 0,5 H_2O, avec une transition à 54° entre les 4 et $2H_2O$. L'analyse thermique (*fig.* 2) en partant de l'hydrate $2H_2O$ montre trois paliers successifs : à 105° transition non signalée entre les 2 et $1H_2O$; à 155° transition 1 — 0,5 H_2O et enfin à 260° : 0,5-anhydre. L'hydrate $1H_2O$ qui se manifeste ici est nouveau. Nous l'avons mis en évidence à l'aide du graphique de Tammann (partie droite de la figure 2). Pour cela des mélanges de différentes compositions ont été soumis à l'analyse thermique. Ils ont été préparés par déshydratation partielle à l'étuve de l'hydrate $4H_2O$.

Ces trois exemples montrent qu'une étude par analyse thermique (courbe d'échauffement) permet en général de tirer au clair l'étude de la déshydratation des sels.

Un hydrate nouveau est signalé ici : $NaBO_2.H_2O$ ($B_2O_3.Na_2O.2H_2O$) Il est en équilibre avec les solutions entre 105 et 155°. C'est probablement lui que Sborgi ([4]) a mis en évidence dans les isothermes 60 et 90° du ternaire H_2O—Na_2O—B_2O_3, en lui attribuant toutefois la composition : $NaBO_2$.0,5 H_2O.

(*) Séance du 28 mars 1960.

([1]) HACKSPILL et STEMPFEL, *C. R. XVIIIe Congrès Chim. Ind.*, 1928, p. 147.

([2]) Une erreur sur la composition s'introduit par la mise en réserve de vapeur d'eau dans le volume occupé par le gaz. On peut réduire ce volume sensiblement à l'espace libre entre les grains de la poudre. Une correction peut être calculée; elle est souvent insignifiante en dessous de 220 ou 250°.

([3]) CAMPBELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 2268.

([4]) SBORGI et MECACCI, *Atti Accad. Lincei*, 24, 1915, p. 443; 25, 1916, p. 327 et 445.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Désamination nitreuse des α-diamines avec transposition moléculaire.* Note (*) de MM. **Robert Granger** et **Henri Técher**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les α-diamines biprimaires, dans lesquelles les groupements fonctionnels sont fixés, l'un sur un carbone primaire, l'autre sur un carbone tertiaire, sont désaminées avec formation d'une cétone de transposition. La réaction semble générale; elle est observée en série acyclique et aromatique; en série cyclanique, elle constitue une nouvelle méthode pratique d'extension de cycle.

Les α-diamines, dans lesquelles l'un des groupements aminés est attaché à un atome de carbone primaire et l'autre à un atome de carbone tertiaire, réagissent avec l'acide nitreux pour donner lieu à des cétones transposées.

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!> C <\!\! \begin{matrix} CH_2.NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} \rightarrow R.CH_2.CO.R'$$

La réaction semble être générale : les radicaux R et R′ peuvent être, soit tous deux acycliques ou aromatiques, soit encore l'un acyclique et l'autre aromatique.

Lorsque les radicaux R et R′ sont inclus dans un même cycle, la réaction aboutit à une cyclanone dont l'anneau contient un atome de carbone de plus que celui de la diamine mise en réaction. Ainsi, par exemple, l'amino-méthyl-1 amino-1 cyclopentane conduit à la cyclohexanone :

$$\text{(cyclopentane)} > C <\!\! \begin{matrix} CH_2.NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} \rightarrow \text{(cyclohexanone, C=O)}$$

De la même manière, les diamines dérivant des cycles C_6 et C_7, donnent naissance respectivement à la cycloheptanone et à la cycloctanone. La transposition a lieu généralement avec un taux élevé; elle peut être appliquée dans un but préparatif, car les α-diamines sont obtenues avec un rendement satisfaisant.

Les α-diamines sont préparées à partir de cétones (acycliques, aromatiques, mixtes ou cyclaniques) par l'intermédiaire des α-acétylamino-nitriles ([1]) et des dérivés monoacétylés des diamines ([2]) suivant le schéma ci-dessous :

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!> C=O \rightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!> C <\!\! \begin{matrix} CN \\ NH.CO.CH_3 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!> C <\!\! \begin{matrix} CH_2.NH_2 \\ NH.CO.CH_3 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!> C <\!\! \begin{matrix} CH_2.NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$$

1. *Acétylaminonitriles.* — Les cétones, traitées par le cyanure de potassium et le chlorure d'ammonium en milieu hydroalcoolique ammoniacal ([3]), donnent les α-aminonitriles. Ces derniers, en solution éthérée, réagissent avec l'anhydride acétique et conduisent aux α-acétylamino-nitriles.

R.	R'.	F (°C).	Rdt (%).
CH_3	CH_3	106 [1]	60
C_2H_5	C_2H_5	69	70
CH_3	C_6H_5	166 [1]	90
CH_3	β-$C_{10}H_{11}$	177	70
C_6H_5	C_6H_5	287 [4]	40
$(CH_2)_4$		83	89
$(CH_2)_5$		91 [1]	90
$(CH_2)_6$		76	89

L'acétylamino-1 cyano-1 indane F 153° est obtenu avec un rendement de 40 %.

2. *Diamines.* — Les α-acétylaminonitriles, en solution dans l'alcool absolu saturé d'ammoniac, sont hydrogénés à 60° et sous 100 atm en présence de nickel de Raney, en diamines monoacétylées [2], L'hydrolyse de ces monoamides, par reflux avec de la potasse à 20 % pendant 24 h, libère les α-diamines.

R.	R'.	Diamine.			Rdt (%).	Dér. Diacétylé F (°C).	Dér. Dipicrate F (°C).
			n_D^{25}.	d_{25}^{25}.			
CH_3	CH_3	É 120°	1,4382	0,849	73	100 [1]	256
C_2H_5	C_2H_5	$É_{20}$ 69-70°	1,4542	0,870	90	–	228 [5]
CH_3	C_6H_5	$É_{20}$ 158-160°	1,5607	1,050	85	156 [1]	250
CH_3	β-$C_{10}H_{11}$	$É_{0,6}$ 146-148°	1,5636	1,048	86	194	189
C_6H_5	C_6H_5	F 95°	–	–	70	221	–
$(CH_2)_4$		$É_{25}$ 83-86°	1,4838	0,949	90	165	252
$(CH_2)_5$		$É_{25}$ 98-100°	1,4894	0,949	91	168 [1]	240
$(CH_2)_6$		$É_{25}$ 117-120°	1,4956	0,968	81	149	227

Aminométhyl-1 amino-1 indane : $É_{0,8}$ 116-118°; n_D^{25} 1,5708; d_{25}^{25} 1,074; Rdt 79 %; dérivé diacétylé F 172°.

3. *Transposition des diamines.* — L'action du nitrite de sodium est effectuée à 0° sur une solution hydroacétique de la base. La cétone, isolée après 24 h, est caractérisée par sa dinitrophénylhydrazone [10].

La cétone transposée est identique à celle qui résulte de l'action de l'acide nitreux sur les α-aminoalcools correspondants dans lesquels OH est tertiaire. Par ailleurs, les taux de transposition sont voisins.

R.	R'.	Cétone transposée.	Rdt désamination (%). Diamine.	Rdt désamination (%). Amino-alcool.
CH_3	CH_3	$CH_3.CO.CH_2.CH_3$	10	–
C_2H_5	C_2H_5	$C_2H_5.CO.CH_2.C_2H_5$	30	–
CH_3	C_6H_5	$CH_3.CO.CH_2.C_6H_5$	75	84 [6]
CH_3	β-$C_{10}H_{11}$	$CH_3.CO.CH_2.C_{10}H_{11}$ (*)	–	–
C_6H_5	C_6H_5	$C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_5$	90	85 [7]
$(CH_2)_4$		$(CH_2)_5CO$	50	75 [8]
$(CH_2)_5$		$(CH_2)_6CO$	60	60 [8]
$(CH_2)_6$		$(CH_2)_7CO$	60	60-70 [8]

(*) La (tétralyl-6')-1 propanone-2, non signalée ($É_{0,4}$ 117-122°; n_D^{25} 1,5417; d_{25}^{25} 1,038; semi-carbazone F 128°; DNP F 126°) a été obtenue en traitant l'acide tétralyl-6 acétique par le mélange anhydride acétique-pyridine.

Lorsque les deux radicaux sont acycliques, le taux de transposition est faible.

Si l'un des radicaux est acyclique ($R=CH_3$) et l'autre aromatique ($R' = C_6H_5$ ou β-$C_{10}H_{11}$), le taux est élevé et la transposition résulte de la seule migration du radical aromatique. La réaction est donc comparable à celle que M. Tiffeneau et H. Cahnmann [6] avaient observée dans la désamination de l'amino-1 phényl-2 propanol-2.

Le taux de transposition est plus élevé lorsque les deux radicaux sont aromatiques ($R = R' = C_6H_5$).

Enfin, en série cyclanique, d'une part, l'extension de cycle est comparable à celle de l'aminométhyl-1 cyclohexanol-1 observée par M. Tiffeneau, P. Weill et Mlle B. Tchoubar [9], d'autre part, dans ces transpositions, les rendements sont analogues à ceux signalés par Mlle B. Tchoubar [8] pour les aminométhyl-1 cyclanols-1.

(*) Séance du 28 mars 1960.

(1) H. Reihlen, G. v. Hessling, H. Hühn et E. Weinbrenner, *Ann.*, 493, 1932, p. 20.

(2) A. Funke et P. Kornmann, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, p. 241.

(3) D. O. Holland et J. H. C. Nayler, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3403.

(4) H. M. Woodburn et L. B. Lathroum, *J. Org. Chem.*, 19, 1954, p. 285.

(5) C. R. Porter et M. B. Wood, *J. Inst. Petroleum*, 37, 1951, p. 388.

(6) M. Tiffeneau et H. Cahnmann, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, p. 1876.

(7) H. Felkin, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 20.

(8) Mlle B. Tchoubar, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, p. 164.

(9) M. Tiffeneau, P. Weill et Mlle B. Tchoubar, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 54.

(10) L'aminométhyl-1 amino-1 indane ne donne lieu qu'à des produits de polymérisation non identifiables.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
Faculté de Pharmacie, Montpellier.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie des réactions d'addition sur l'acétaldéhyde des bromures de s-butylmagnésium et de buténylmagnésium.* Note (*) de Mme **Yvonne Gault**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les réactions de condensation entre le bromure de *s*-butylmagnésium ou de buténylmagnésium et l'acétaldéhyde sont très peu stéréosélectives. La seconde réaction a vraisemblablement lieu à partir de la forme α-méthylallyle, sans transposition.

Nous avons étudié comparativement les réactions d'addition sur l'acétaldéhyde des bromures de *s*-butylmagnésium (I) et de buténylmagnésium (II). Ces réactions ont été effectuées dans l'éther à différentes températures comprises entre + 35° et — 70°. Elles conduisent respectivement aux *érythro* et *thréo* méthyl-3 pentanols-2 et aux *érythro* et *thréo* méthyl-3 pentène-4 ols-2.

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CHMgBr + CH_3CHO \rightarrow \begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH-CH<\!\!\begin{matrix} OH \\ CH_3 \end{matrix}$$

(I)

$$\left.\begin{matrix} CH_3-CH{=}CH-CH_2-MgBr \\ (II\,a) \\ CH_2{=}CH-CHMgBr-CH_3 \\ (II\,b) \end{matrix}\right\} + CH_3CHO \rightarrow \begin{matrix} CH_2{=}CH \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH-CH<\!\!\begin{matrix} OH \\ CH_3 \end{matrix}$$

Leurs stéréosélectivités sont très faibles et correspondent à un très léger excès d'*érythro* (3 % sans variation notable avec la température) pour la première, à un très léger excès de *thréo* (1 %, atteignant 5 % à — 70°) pour la seconde.

Il est intéressant de rapprocher ces résultats de ceux observés lors de la réaction entre le chlorure d'α-phényléthylmagnésium et l'acétaldéhyde; cette réaction conduit surtout au phényl-3 butanol-2 *érythro*, avec une stéréosélectivité importante ([1]). Les faibles stéréosélectivités des deux réactions décrites dans la présente Note ne sont pas surprenantes si l'on considère la différence minime existant entre les volumes des radicaux éthyle ou vinyle et celui du radical méthyle.

Cependant le mécanisme de la réaction avec le bromure de buténylmagnésium pose un problème auquel nos résultats pourraient apporter un éclaircissement.

On sait en effet depuis longtemps que les bromures de crotyle et d'α-méthylallyle donnent le même réactif de Grignard « butényle » auquel a été attribuée la structure primaire (crotyle, II *a*) ([2]), ([3]). Ce réactif de Grignard réagit avec les aldéhydes et les cétones pour donner naissance à des produits d'addition de structure secondaire (α-méthylallyle, II *b*) ([3]), ([4]).

Deux types d'explications ont été avancés pour interpréter ces faits ([5]) :

A. Dans le réactif de Grignard, les deux formes sont en équilibre mobile; la forme crotyle (II *a*) est largement prépondérante, mais la forme α-méthylallyle (II *b*) de beaucoup plus réactive, de sorte que l'équilibre entre les deux formes se déplacerait continuellement en faveur de cette dernière au cours de la réaction.

B. Le réactif de Grignard est exclusivement sous forme crotyle (II *a*) et une transposition a lieu au stade de la condensation. Cette transposition se ferait par un état de transition cyclique à six chaînons.

Un tel état de transition cyclique peut se faire de deux manières, selon

trans *thréo*

Fig. 1.

cis *érythro*

Fig. 2.

que les groupes méthyles provenant l'un de l'acétaldéhyde, l'autre du magnésien, sont en cis ou en trans; le cycle qui comporte les méthyles en trans doit être largement favorisé à cause des répulsions stériques moindres entre les groupes méthyles. Aussi, si la seconde hypothèse était juste, pourrait-on s'attendre à obtenir une nette prédominance du diastéréoisomère *thréo*.

Or, la très faible stéréosélectivité de la réaction, et sa ressemblance à cet égard avec celle qui met en jeu le bromure de *s*-butylmagnésium, semblent cadrer mal avec l'hypothèse d'un état de transition cyclique. Tout se passe donc comme s'il y avait, dans notre cas tout au moins, addition directe de la forme α-méthylallyle du magnésien sur l'acétaldéhyde. Ce point de vue est appuyé par l'étude du spectre de résonance magnétique nucléaire du bromure d'allylmagnésium, qui ne peut être interprété que par un équilibre dynamique entre deux formes tautomères (6).

Partie expérimentale. — Les proportions d'alcools diastéréoisomères sont déterminées par chromatographie gazeuse, d'après la hauteur des pics en introduisant une légère correction, à l'aide d'une colonne de 5 m contenant 25 % d'un mélange 9/1 de diglycérol et de polyéthylèneglycol 400 sur brique. Sur cette colonen, l'*érythro* méthyl-3 pentanol-2 sort avant le *thréo*, mais cet ordre est inversé pour les alcools éthyléniques, où le *thréo* sort avant l'*érythro* ([7]).

Les configurations des méthyl-3 pentanols-2 sont établies par réaction du diéthylmagnésium sur les cis et trans époxy-2,3 butanes ([8]), ([9]). Celles des méthyl-3 pentène-4 ols-2, par hydrogénation séparée (Pt O_2) de chaque diastéréoisomère, recueilli à la chromatographie gazeuse, en méthyl-3 pentanol-2 correspondant.

3.5-*dinitrobenzoates* : Méthyl-3 pentanols-2 ([10]) ($C_{13}H_{16}O_6N_2$) : *érythro* F 55,5-56°; *thréo* F 55-56° (mélange F 49-51°). Méthyl-3 pentène-4 ols-2 ($C_{13}H_{14}O_6N_2$) : *érythro* F 70-71°; *thréo* F 60,5-61°.

(*) Séance du 28 mars 1960.

([1]) I. Elphimoff-Felkin et H. Felkin, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 450.

([2]) W. G. Young et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 1472 et Mémoires précédents; M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 1475.

([3]) C. Prévost, M. Gaudemar, L. Miginiac, F. Bardone-Gaudemar et M. Andrac, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 679; R. H. DeWolfe et W. G. Young, *Chem. Rev.*, 56, 1956, p. 753.

([4]) J. D. Roberts et W. G. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 148; Ou Kiun Houo, *Ann. Chim.*, (11), 13, 1940, p. 175.

([5]) M. S. Kharasch et O. Reinmuth, *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*, Constable and Co, London, 1954, p. 1155-1156.

([6]) J. E. Nordlander et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1769.

([7]) Ce renversement est peut-être imputable à l'existence d'une liaison hydrogène dans le *thréo* méthyl-3 pentène-4 ol-2 (*cf.* C. H. DePuy et P. R. Story, *Tetrahedron Letters*, n° 6, 1959, p. 20).

([8]) D. L. Cottle et L. S. Powell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 2267.

([9]) F. H. Norton et H. B. Hass, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 2147.

([10]) Les points de fusion de 45 et 51° trouvés par les auteurs ([9]) correspondent probablement à des mélanges.

(*C. N. R. S., 25, boulevard Saint-Jacques, Paris, 14e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation de l'acide pyruvique avec des aldéhydes aliphatiques. Propriétés chimiques et structure de l'hydroxy-2 méthyl-2 éthyl-3 n-butanaloïque.* Note (*) de MM. **Jean Schreiber** et **Camille G. Wermuth**, présentée par M. Marcel Delépine.

La structure de l'hydroxy-2 méthyl-2 éthyl-3 *n*-butanaloïque a été établie par l'étude de son spectre infrarouge et par son comportement chimique, en particulier par la caractérisation de ses produits de réduction et d'oxydation.

Dans une Note antérieure ([1]) nous avons admis que les aldéhydes gras et le pyruvate d'éthyle, en milieu anhydre et en présence de diéthylamine, conduisaient, par une réaction d'aldolisation, aux esters-aldéhydes hydroxylés (I) et non aux esters cétoniques isomères (II) :

$$R-CH_2-CHO + CH_3-CO-CO_2C_2H_5$$

$$\swarrow [(C_2H_5)_2NH] \qquad \searrow$$

$$OHC-CH(R)-C(CH_3)(OH)-CO_2C_2H_5 \quad \text{(I)} \qquad R-CH_2-CH(OH)-CH_2-CO-CO_2C_2H_5 \quad \text{(II)}$$

Cette conclusion résulte de l'étude des propriétés chimiques et du spectre infrarouge effectuée sur un représentant-type de la série, l'hydroxy-2 méthyl-2 éthyl-3 *n*-butanaloïque ou semi-aldéhyde méthyl-éthylmalique et son ester éthylique (I, $R = C_2H_5$).

Cet acide est obtenu ([1]) lorsque l'aldéhyde de départ est le *n*-butanal. C'est un liquide huileux, légèrement jaunâtre, indistillable, soluble dans l'eau.

Agité à froid avec un excès de soude diluée, il régénère l'acide pyruvique et l'aldéhyde *n*-butyrique qui se dimérise immédiatement.

Cette scission est aussi réalisée par pyrolyse de son ester éthylique. En distillant ce dernier sans précautions à la pression atmosphérique, on recueille un mélange de *n*-butanal et de pyruvate d'éthyle. Ces deux produits sont facilement séparés par rectification et caractérisés.

L'acide-aldol libre ne donne aucune coloration avec le perchlorure de fer en milieu alcoolique, nous n'avons jamais réussi à le cycliser en α-céto γ-*n*-propyl γ-butyrolactone, ni à préparer un dérivé quinoxalinique avec l'*o*-phénylène-diamine. Ces faits militent contre la structure α-cétonique γ-hydroxylée (II).

La nature aldéhydique de la fonction carbonylée ne peut être mise en évidence par les réactifs classiques de Tollens ou de Nessler. En effet, ces derniers par leur alcalinité régénèrent l'aldéhyde de départ et donneraient des réactions faussement positives, même avec (II).

Par contre le spectre infrarouge de l'ester éthylique (I) montre à 2 725 cm^{-1} la bande très caractéristique des vibrations d'élongation de la liaison C—H du groupement —CHO.

La fonction aldéhydique réagit normalement avec l'hydroxylamine et la semicarbazide, elle conduit à l'oxime et à la semicarbazone. Ces dérivés possèdent encore une fonction acide, ce qui permet la détermination de leur poids moléculaire.

Oxime; $C_7H_{13}O_4N$; P. M. : calculé 175; trouvé 179; F 174°.

Semicarbazone; $C_8H_{15}O_4N_3$; P. M. : calculé 217; trouvé 217; F 199°.

L'action de la phénylhydrazine est par contre plus complexe. La phénylhydrazone (IV) se cyclise au bout de quelques jours en un dérivé de la tétrahydropyridazone (V), ne présentant plus de carboxyle libre.

```
                                              C2H5   OH  CH3
     C2H5   CH3                                |      \ /
      |      |                               /CH------C\
CH—CH——C(OH)—CO2H        →              CH<             >C=O
||                                           \\N------N/
N—NH—C6H5                                             |
                                                     C6H5
        (IV)                                     (V)
```

Analyse : $C_{13}H_{15}N_2O_2$; tétrahydro-2.3.4.5 hydroxy-4 méthyl-4 éthyl-5 phényl-2 pyridazone-3, P. M. 232,3; F 193°.

Calculé %, C 67,15; H 6,96; N 12,0; trouvé %, C 67,2; H 7,00; N 11,8.

La réduction du groupement aldéhydique de l'hydroxy-2 méthyl-2 éthyl-3 *n*-butanaloïque au moyen de borohydrure de potassium en milieu bicarbonaté conduit avec de bons rendements à l'acide α-γ-dihydroxylé (VI) qui se lactonise immédiatement en hydroxylactone (VII) :

```
       C2H5  CH3                 C2H5    CH3
        |     |                   |       |
H2C—CH——C——CO2H      →          HC——————C(OH)
 |          |                     |       |
HO         OH                    H2C     C=O
                                    O ——
        (VI)                        (VII)
```

Cette lactone est purifiée par distillation ($É_{0,05}$ 82°), elle se solidifie à + 15° environ, la détermination de son poids moléculaire est possible par ouverture du cycle en milieu alcalin et dosage de l'alcali en excès.

(VII); $C_7H_{12}O_3$; calculé %, C 58,3; H 8,39; P. M. 144; trouvé %, C 58,5; H 8,39; P. M. 143,5; d_4^{22} 1,114; n_D^{21} 1,4583; R. M. : calculé 35,60; trouvé 35,15.

L'oxydation permanganique douce (MnO_4K à 5 % dans de la pyridine aqueuse, à 0°) de l'ester éthylique conduit au semi-ester méthyl-éthyl-maléique (VIII). Par saponification de ce dernier, puis distillation sous la pression atmosphérique, nous avons obtenu l'anhydride méthyléthyl-

maléique (IX), déjà décrit par Michaël et Tissot [2].

$$\underset{\text{(VIII)}}{HO_2C-\overset{\overset{\displaystyle C_2H_5}{|}}{C}H-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}(OH)-CO_2C_2H_5} \xrightarrow[\text{(2) Dist.}]{\text{(1) NaOH}} \text{anhydride (IX)}: \; (C_2H_5)C{=}C(CH_3),\; O{=}C-O-C{=}O$$

(IX); $C_7H_7O_3$; P. M. calculé 140; trouvé 144; $É_{14}$ 103°; d_4^{20} 1,115; n_D^{20} 1,4682; R. M. calculé 33,51; trouvé 34,90.

Cet ensemble de données expérimentales nous a amenés à retenir pour le produit de condensation la formule ramifiée (I), et non la formule linéaire (II).

(*) Séance du 28 mars 1960.

(1) P. Cordier, J. Schreiber et C. G. Wermuth, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1668.

(2) Michaël et Tissot, *J. prakt. Chem.*, 46, 1892, p. 298.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, 2, rue Saint-Georges, Strasbourg.*)

GÉOLOGIE. — *Sur l'extension des assises supérieures du Westphalien dans le Sud-Est de la France.* Note (*) de MM. **Jean Sarrot-Reynauld** et **Jean Haudour**, transmise par M. Léon Moret.

De nombreux travaux dans le dôme de la Mure et la bordure est du Massif Central, joints aux études sur le massif de l'Estérel et sur les bassins houillers des Alpes montrent l'importance de l'extension du Westphalien D dans le Sud-Est de la France.

Nous avons montré antérieurement (¹) l'existence des assises du Westphalien D dans les massifs cristallins externes des Alpes. Les meilleurs points d'observation de cette formation à laquelle nous avons donné le nom d'assise de la Faurie se trouvent dans le bassin houiller de la Mure où elle est surmontée par le conglomérat des Merlins et les assises du Stéphanien productif.

Lors d'une visite récente en compagnie de MM. Pruvost et Moret, nous avons pu montrer l'abondance des *Mixoneura* du groupe de l'*ovata* dans certains gisements, tel celui des Sagnereaux dont ils constituent la presque totalité de la flore. Depuis cette visite, de nombreux travaux ont permis de mieux connaître l'extension des assises du Westphalien D.

Dôme de la Mure. — 1° Le sondage de la Crouillonne n° 4 ($x = 868,582$; $y = 295,026$; $z = 1308$) foré par les Houillères du bassin du Dauphiné, a rencontré entre 639,1 et 642 m sur un socle formé de micaschistes, une brèche à matrice argileuse peu abondante, riche en galets de micaschistes et de quartz, identique à la brèche de base de l'assise de la Faurie.

Entre 624,5 et 639,1, le sondage a recoupé une série formée de schistes rubannés alternant avec des grès zonés et quelques bancs de schistes fins qui ont fourni *Pecopteris Bioti*.

Au-dessus de cette assise un conglomérat situé entre 624,5 et 598,4 sépare ces assises des schistes et grès du Stéphanien productif. Il est formé de galets, de schistes et de grès houillers mêlés de très nombreux fragments de quartz. L'épaisseur de cette série et son faciès lithologique, conforme aux prévisions, permettent de l'identifier à l'assise de la Faurie, c'est-à-dire au Westphalien D. La présence de *Pecopteris Bioti*, espèce de l'assise de la Houve, selon P. Corsin, permet de confirmer ce point de vue. La révision des Pécoptéridées du bassin houiller de la Mure qui fait l'objet d'une Note séparée de Mlle S. Martin a d'ailleurs montré la présence dans l'assise de la Faurie des espèces du Westphalien D de la Sarre lorraine : *Pecopteris Bioti*, *P. acuta*. Ces espèces ne se trouvent jamais dans les assises de la série productive stéphanienne.

2° *Pecopteris acuta* a pu être retrouvé associé à *Mixoneura ovata* dans les échantillons provenant de la base du sondage de Cognet ($x = 871,450$; $y = 291,850$; $z = 529$). Sous des assises qu'on peut attribuer à la partie

inférieure de la série productive, des schistes fins ont en effet livré à 514 m de profondeur une empreinte attribuée antérieurement à *Linopteris neuropteroides* mais qui est en réalité *Mixoneura ovata* Hoffmann. Ce même niveau a fourni *Pecopteris acuta*.

3° Un sondage de reconnaissance foré verticalement par les H. B. D. dans l'anticlinal Bois-Freynet-Villaret depuis le T. B. du niveau 12 a traversé une série très complète sous le mur de la Grande Couche.

A la base, les micaschistes du rameau externe de Belledonne rencontrés à 433,4 m sont surmontés par 0,4 m de brèche à éléments cristallins sur laquelle on observe des schistes rubannés parfois zonés, renfermant de nombreuses plages de végétaux hachés.

A 429,8 m une carotte nous a fourni une penne de *Mixoneura ovata* très bien conservée. Le passage entre Westphalien et Stéphanien est plus continu ici que dans les autres coupes. Peut-être faut-il voir dans la sédimentation tourbillonnaire qui affecte les schistes et les grès l'équivalent latéral du conglomérat des Merlins. Ce caractère se retrouverait au sondage de Cognet cité plus haut.

4° Au Nord-Est du bassin houiller de la Mure, de nouveaux gisements du Westphalien D ont pu être localisés grâce aux sondages entrepris par la Compagnie Équatoriale des Mines à Petitchet, sur la bordure ouest du synclinal matheysin. Le sondage PE_1 ($x = 870{,}925$; $y = 305{,}325$; $z = 939$) a rencontré sous le Trias reposant en discordance angulaire, les bancs subverticaux du Houiller dont des schistes noirs à grain fin nous ont fourni de bonnes empreintes de *Mixoneura* et des débris végétaux flottés.

Le sondage PE_2 ($x = 870{,}935$; $y = 305{,}340$; $z = 939$) a retrouvé une série identique reposant sur un socle de micaschistes mais les assises du Westphalien sont surmontées de schistes et de grès stéphaniens comportant une couche de charbon clastique.

Le sondage PE_3 ($x = 870{,}925$; $y = 305{,}313$; $z = 935$), lui, a recoupé en série régulière les assises de base du Houiller, à savoir; Stéphanien, brèche de base, Westphalien D, brèche de base, micaschistes.

L'existence de l'assise de la Faurie à Petitchet où les formations du synclinal matheysin sont remontées par la faille Est-Ouest Jonche-Festinière montre l'existence d'une continuité relative entre le bassin de la Mure et les assises d'Oris ou d'Entraigues où existent les ensembles stéphaniens et westphaliens.

Bordure Est du Massif Central. — Nous avons pu retrouver une assise identique à l'assise de la Faurie tant du point de vue paléobotanique que lithologique, dans les carottes du sondage de Vallon foré par la S. N. P. A. sur la bordure est du Massif Central ($x = 762{,}805$; $y = 236{,}655$; $z = 100$). Après avoir traversé à partir de 2 521 m une série riche en Esthéries et *Mixoneura flexuosa* (2 525 m, série de Gagnères) la sonde a retrouvé à partir de 3 070 m les schistes et grès de la série de Bességes (²), chevauchée ici.

A la base de cette série (de 3 225 à 3 240) une série conglomératique

identique à celle des Merlins surmonte des schistes gréseux micacés et des schistes fins à débris végétaux qui constituent l'équivalent de l'assise de la Faurie. Si la série supérieure est incontestablement charriée sur le Stéphanien classique du bassin du Gard, la série inférieure confirme l'identité entre les bassins du bord du Massif Central et ceux des Massifs cristallins externes.

Massif de l'Estérel. — L'extension du Westphalien D est d'ailleurs plus vaste puisque dans le bassin du Reyran qui sépare en deux le massif de l'Estérel, le secteur de Boson montre, selon P. Bordet [3], deux séries dont l'inférieure, celle de Boson, est constituée par une épaisse formation d'arkoses entrecoupées de lits de conglomérats contenant à son niveau supérieur un niveau de boghead. Cette formation est surmontée par 30 ou 50 m d'un conglomérat à galets de quartz blanc qui ravine la série de Boson.

Cet ensemble rappelle étrangement par ses caractères lithologiques et stratigraphiques les séries de la Faurie et des Merlins dont il possède la flore déterminée par A. Carpentier qui a conduit P. Bordet à admettre l'âge Westphalien D de la série de Boson.

Conclusions. — Si l'on tient compte du fait que l'assise de Tarentaise définie par J. Fabre, R. Feys et Ch. Greber [4] est l'équivalent de notre assise de la Faurie et que les conglomérats de la base de l'assise de Courchevel peuvent représenter l'équivalent du conglomérat des Merlins, on est frappé par l'importance de l'inondation au Westphalien D, inondation qui s'est étendue du bassin briançonnais, seul envahi au Westphalien inférieur et moyen, aux massifs cristallins externes des Alpes et au Massif Central, par suite de l'arrêt de la subsidence en Briançonnais et surtout d'un mouvement de bascule général du socle contemporain de l'orogénèse asturienne.

Il n'est pas possible pour le moment d'évoquer l'existence d'une phase tectonique à la base du Westphalien supérieur, comme vient de le faire pour l'Espagne R. H. Wagner [5] qui y distingue une phase léonienne. S'il existe des formations rappelant les assises carbonifères sous l'assise de la Faurie, leurs faciès sont trop dénaturés par le métamorphisme pour qu'on puisse espérer préciser leur âge véritable.

(*) Séance du 28 mars 1960.

(1) L. Moret, J. Haudour et J. Sarrot-Reynauld, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 165.
(2) P. Pruvost et P. Corsin, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1284.
(3) P. Bordet, *Mém. Serv. Carte géol. Fr.*, 1951.
(4) Fabre, Feys et Greber, *IVe Congrès Strat. Carb.*, Heerlen, 1958.
(5) R. H. Wagner, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2804.

(*Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Grenoble et Service géologique des Houillères du bassin du Dauphiné.*)

GÉOLOGIE. — *La structure du chaînon Bastille-Jalla-Mont Rachais près de Grenoble.* Note (*) de MM. **Reynold Barbier** et **Jacques Debelmas**, transmise par M. Léon Moret.

La structure complexe de ce chaînon, interprétée jusqu'ici comme une série d'écailles superposées, est, en réalité, déterminée par une succession de failles verticales ou peu inclinées et de décrochements perpendiculaires à la direction des couches.

L'arête de la Bastille, dominant Grenoble au Nord et sur laquelle s'achève actuellement le nouvel Institut de Géologie, a une structure fort complexe.

Celle-ci avait retenu l'attention de divers géologues, notamment W. Kilian (1905) (1), F. Blanchet et E. Chagny (1922) (2), puis Ch. Pussenot (1939) (3), qui en fit l'étude la plus complète en rapport avec les exploitations de ciment de la Porte de France. Pour cette même raison, l'un de nous (R. B.) a été amené à rechercher en surface les accidents rencontrés dans les exploitations souterraines et c'est alors que le style en écailles décrit par Ch. Pussenot avec une certaine véhémence à l'endroit des « géologues officiels » de l'Université de Grenoble, s'est avéré tout à fait inadéquat.

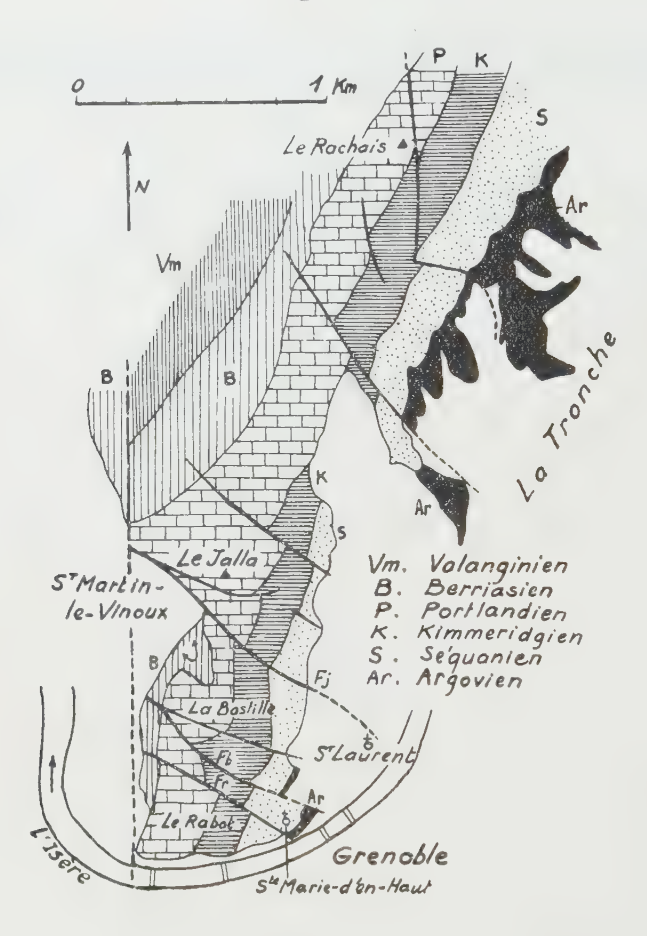
L'allure en écailles superposées avec pendages variables de l'une à l'autre est sans doute l'impression première que donne l'arête Porte de France-Bastille, quand on la regarde en enfilade, mais en réalité, il s'agit simplement d'une série de *compartiments faillés* diversement disséqués par les érosions glaciaires et qui ont presque tous joué en *décrochement*, comme le prouvent, de façons multiples, les stries des plans de failles, les replis que ces déplacements latéraux ont provoqué à l'intérieur même des divers compartiments, certains renversements locaux de la série et de nombreux replis et rebroussements des couches. Une description plus détaillée de cette structure devant être donnée ultérieurement, nous n'indiquerons ici que les grandes lignes de ce style tectonique assez particulier.

L'accident majeur est le grand « *décrochement du Jalla* » qui part au Sud-Est de l'église Saint-Laurent, passe à l'extrémité du replat situé derrière le téléphérique, puis au pied de la grande falaise tithonique qui domine Saint-Martin-le-Vinoux. C'est là que le cisaillement de l'arête tithonique atteint l'ampleur maximale avec un décrochement de 250 m vers l'Ouest, décalant nettement l'arête assez régulière du Jalla par rapport à celle de la Bastille.

Dans le détail, ce cisaillement se fait par deux failles successives se réunissant vers l'Ouest : la supérieure (ruines du Jalla), chevauchante vers le Sud repose sur la tranche des couches de la lèvre inférieure qu'elle rebrousse vers l'Ouest, démontrant ainsi, de façon frappante, l'avancée du Jalla dans cette direction. Ce mouvement se lit aussi dans la lèvre sud de la faille inférieure (plate-forme de la Bastille) où le Tithonique est également

rebroussé, contre le décrochement, à la verticale ou même localement déversé, et où le Berriasien forme sur le versant occidental de la montagne, au-dessus du lieudit La Saucisse, un très net repli synclinal.

Le compartiment de la Bastille est lui-même limité au Sud par la « *faille de la Bastille* » qui a joué de façon analogue et provoqué à son tour le renversement des couches dans la grande carrière qui domine l'usine des



ciments de la Porte de France. Cette faille se prolonge sur l'autre versant entre les Instituts de Géologie et de Géographie, en cours de construction.

Enfin, derrière le fort Rabot, passe la « *faille du Rabot* » qui tronque, au Nord, la série très régulière et à pendage 70° Ouest environ de la Porte de France : ces deux dernières failles encadrent et expliquent la colline du couvent de Sainte-Marie-d'en-Haut.

D'autres accidents annexes compliquent aussi cette structure et, plus au Nord, jusqu'à la Vence, d'autres failles de même style cisaillent encore l'arête tithonique. La plus importante sépare le Jalla du Rachais et une autre, dont le plan est à fort pendage Nord-Est, passe par le sommet de ce dernier.

Le col de Vence lui-même a probablement aussi une origine tectonique et

la fracture qui le détermine se prolonge au Sud à la Tour-des-Chiens où elle est bien visible.

Enfin, un accident d'un autre style est la « *faille de Saint-Martin-le-Vinoux* » Nord-Sud, qui tronque à l'Ouest toute cette série hâchée de failles et de décrochements, et qui, jouant un rôle important dans l'hydrogéologie de ce secteur, fut mise en évidence à cette occasion par l'un de nous (R. B.).

On peut alors se demander à quoi est dû ce style particulier. De toute évidence, il correspond à un brusque changement de direction de l'arête tithonique redressée à 70° environ. Trop rigide pour s'adapter en souplesse, elle s'est alors rompue suivant le plan vertical du grand décrochement qui a permis la forte avancée vers l'Ouest du Jalla par rapport au rocher de la Porte de France. Celui-ci apparaît alors, avec sa série régulière, comme « bloqué » par rapport à l'avancée du Jalla et du Rachais, ce qui explique les deux failles de la Bastille et du Rabot, d'amplitude décroissante vers le Sud. Malheureusement, la plaine alluviale qui s'étale si largement au Sud rend une interprétation plus générale assez hypothétique pour l'instant.

Néanmoins, l'apparition de ces failles dont la direction générale est parallèle à celle de la Cluse de l'Isère, et qu'on retrouve aussi sur l'autre rive (bois de Vouillant), laisse penser que le synclinal transverse auquel est due cette cluse passe, à son extrémité sud-est, à un véritable fossé d'effondrement, ce qui expliquerait aussi l'interruption si étonnante de l'Urgonien du Néron, au-dessus de la Buisserate.

(*) Séance du 28 mars 1960.

(1) W. KILIAN, *Les dislocations de la montagne de la Bastille, près Grenoble*, 1905, *C.R.A.F.A.S.*, Congrès de Grenoble, 1904.

(2) F. BLANCHET et E. CHAGNY, *Le Promontoire de la France, près de Grenoble, analyse, technique détaillée, B.S.C.G.F.*, 24, n° 149, 1922-1923.

(3) CH. PUSSENOT, *Stratigraphie et tectonique de la montagne de la Bastille et du mont Jalla, près Grenoble*, 1939, Imprimerie générale, Grenoble.

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Sur une corrélation entre les atmosphériques siffleurs et les perturbations géomagnétiques.* Note (*) de M. **Atsuski Kimpara**, présentée par M. Jean Lecomte.

Il y a une corrélation entre les parasites siffleurs et les perturbations magnétiques; elle est la plus forte deux jours après la perturbation magnétique.

Pour étudier la corrélation entre la fréquence de l'apparition des sifflements et celle des perturbations géomagnétiques, nous avons examiné les résultats obtenus durant l'A. G. I. et l'A. C. I., entre le 1er juillet 1957 et le 30 juin 1959, à ses stations de Toyokawa (coord. géogr. 34° 50′ N, 137° 22′ E. 6; coord. géomag. + 24°5 et 203°5) et de Wakkanai (coord. géogr. 45° 22′ N et 141° 41′ E. 6; coord. géomag. + 35° 3 et 206° 0), en les comparant aux indices K trihoraires déterminés à l'Observatoire géomagnétique de Kakioka.

Afin de pouvoir caractériser l'activité géomagnétique journalière, nous proposons « l'indice K efficace », obtenu en faisant la somme des valeurs des K de chaque jour, supérieures ou égales à 5.

Les indices 5, 6,5 (remplaçant 6 et 7) et 8 (pour $K \geq 8$) correspondent respectivement à des états classés respectivement comme modérément perturbés.

Nous établissons un diagramme, qui indique la corrélation entre les valeurs de K efficaces journalières ainsi définies et les fréquences d'apparition des sifflements correspondants, ceci pour une durée de deux années.

Nous trouvons qu'il convenait de distinguer deux groupes parmi les derniers. Les uns appartiennent au « groupe d'hiver », s'étendant d'octobre ou novembre à mars ou avril, période durant laquelle on observe régulièrement de nombreux sifflements et les autres, ou « groupe d'été », allant de mai à septembre inclus, les sifflements se manifestant alors en nombre plus faible et plus irrégulièrement. Il est apparu qu'il était difficile de mettre en évidence une loi unique, qui engloberait les deux groupes.

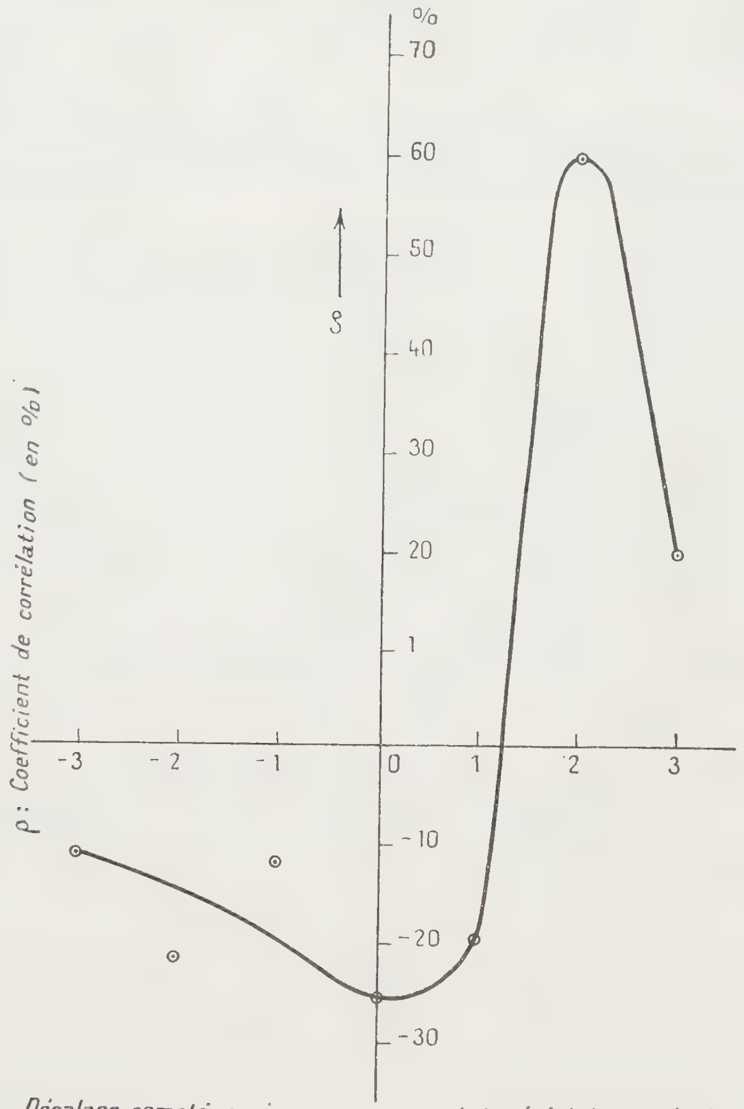
Nous déduisons de nos résultats que les fréquences d'apparition des sifflements étaient sous la dépendance d'un certain nombre de facteurs : variations saisonnières des activités orageuses troposphériques, répartition des densités électroniques et des valeurs du champ géomagnétique dans l'ionosphère et l'exosphère, liées elles-mêmes à l'activité solaire, et peut-être à d'autres phénomènes cosmiques.

Les variations diurnes des « K efficaces » ne rentrent que pour une part dans les variations ci-dessus.

Pour cette raison, nous pensons qu'il convient de faire porter l'examen de la corrélation sur les mois où nous avions enregistré le plus de sifflements, c'est-à-dire, ceux de septembre, décembre 1957, janvier, février,

mars, décembre 1958, janvier, février, mars 1959 et ceux se limitant à la station de Wakkanai, où les sifflements étaient les plus fréquents.

Retenant les jours perturbés caractérisés par un « K efficace » supérieur



Décalage compté en jours par rapport à celui de la perturbation

à 6, nous recherchons sa corrélation avec la fréquence d'apparition des sifflements et nous trouvons que la corrélation se montrait la plus marquée, deux jours après la perturbation magnétique.

Cette conclusion s'accorde avec la valeur du coefficient de corrélation correspondant, qui atteint alors + 0,60 comme le montre la figure ci-jointe.

Ce décalage de deux jours paraît donc ainsi établi, en remarquant cependant que l'examen du groupe des mois d'été n'a permis aucune conclusion.

(*) Séance du 21 mars 1960.

PALÉOBOTANIQUE. — *Répartition stratigraphique des* Pécoptéridées *dans le bassin houiller de la Mure (Isère).* Note (*) de Mlle **Simone Martin**, transmise par M. Léon Moret.

L'étude systématique des Pécoptéridées du bassin de la Mure a permis d'établir des zones stratigraphiques. *Pecopteris Bioti* et *Pecopteris acuta* confirment l'existence du Westphalien D (assise de la Faurie) et les espèces de l'assise productive appartiennent toutes au Stéphanien A.

La flore fossile du bassin houiller de la Mure a fait l'objet de nombreuses déterminations de la part de P. Bertrand, puis de P. Corsin qui en a publié les résultats en 1950, mais les recherches s'étant multipliées, les empreintes recueillies récemment sont très nombreuses.

La révision des Pécoptéridées provenant du bassin houiller de la Mure, que nous avons entreprise, a donc porté sur les échantillons des collections du Laboratoire de Géologie de Grenoble, sur ceux des collections des Houillères du bassin du Dauphiné, sur de nombreuses carottes de sondage et enfin sur des échantillons recueillis par nous en surface et au fond, soit au total plus de 350 échantillons. Cette étude ne porte cependant que sur les échantillons dont la provenance est repérée avec précision.

Nous avons pu ainsi dresser une liste de toutes les espèces du genre *Pecopteris* recueillies dans le bassin. Ce sont :

1. Groupe du *P. plumosa-dentata* : *P. plumosa-dentata* Artis (commun); *P. acuta* Brongniart (fort rare); *P. Bioti* Brongniart (rare).

2. Groupe du *P. longifolia* : *P. Platoni* Grand'Eury (fréquent).

3. Groupe du *P. saræfolia* : *P. saræfolia* P. Bertrand (très abondant); *P. saræfolia* var. *lobata* P. Corsin (sporadique); *P. Bucklandi* Brongniart (commun).

4. Groupe du *P. Miltoni* : *P. villosa* Brongniart (peu fréquent); *P. micromiltoni* P. Bertrand (très rare); *P. pinnatifida* Gutbier (peu abondant); *P. lamurensis* Heer (très abondant); *P. oreopteridia* Schlotheim (peu commun).

5. Groupe du *P. polymorpha* : *P. polymorpha* Brongniart (très abondant); *P. polymorpha* forme *minor* P. Corsin (assez exceptionnel); *P. pseudobucklandi* Andrae (unique).

6. Groupe du *P. arborescens* : *P. arborescens* Schlotheim (très abondant); *P. cyathea* Schlotheim (très fréquent); *P. affinis* Brongniart (peu abondant); *P. pilosa* P. Corsin (très rare); *P. pectinata* P. Bertrand (peu fréquent); *P. lepidorachis* Brongniart (commun); *P. hemitelioides* Brongniart (abondant); *P. Candollei* Brongniart (commun).

7. Groupe du *P. unita* : *P. unita* Brongniart (fréquent).

8. Groupe du *P. feminæformis* : *P. feminæformis* Schlotheim (rare).

9. Ptéridospermée : *P. Plückeneti* Schlotheim (fréquent).

Ces espèces présentent une répartition assez diverse dans la série stratigraphique du bassin houiller de la Mure qui comporte, selon J. Haudour et J. Sarrot-Reynauld, à la base une assise inférieure dite de la Faurie, surmontée par un conglomérat qui la sépare des assises stériles du mur de la formation productive, laquelle comporte de bas en haut : Couche inférieure, Banc au Mur de Trois-Bancs, Trois-Bancs, Banc au Toit de Trois-Bancs, Couche Henriette, Banc repère, Banc de Mur, Grande Couche, Banc du Toit, Couche Rolland. La série se termine par des grès et schistes de l'assise stérile du Toit.

P. acuta (Bgnt) et *P. Bioti* (Bgnt) sont bien caractérisés dans l'assise de la Faurie (sondages de Crouillonne 4 et de Cognet, les Sagnereaux) où ils sont cantonnés. Ils n'ont jamais été trouvés dans les assises supérieures et représentent des espèces caractéristiques datant cette assise du Westphalien D, selon P. Corsin, au même titre que le *Mixoneura ovata*. Dans cette assise, apparaissent cependant *P. hemitelioides*, *P. polymorpha*, *P. cyathea*, *P. arborescens*, *P. Bucklandi*, *P. saræfolia*, *P. Candollei* et *P. unita* qui vont poursuivre leur développement dans l'assise productive.

P. hemitelioides et *P. unita* vont disparaître au sommet du groupe des Trois-Bancs, de même que le *P. affinis* qui est localisé dans cet horizon avec lequel il disparaît définitivement; *P. pseudobucklandi* semble également se limiter à ce niveau qui comporte aussi : *P. arborescens*, *P. cyathea*, *P. Candollei*, *P. Bucklandi*, *P. lepidorachis*, *P. saræfolia*, *P. polymorpha*. De même apparaissent ici : *P. lamurensis*, *P. oreopteridia*, *P. pinnafitida*, *P. Platoni*, *P. plumosa dentata*, *P. villosa*.

Du point de vue stratigraphique, la couche Henriette ne semble pas marquer un horizon bien caractéristique malgré l'extinction de *P. saræfolia* à ce niveau où les espèces communes poursuivent leur développement. On les retrouve encore au niveau du Banc repère, bien que cet horizon riche en faune soit assez pauvre en flore. *P. feminæformis* apparaît toutefois avec cet horizon. Les espèces citées ci-dessus prolifèrent dans le Banc de Mur et les formations du Mur de la Grande Couche, sans qu'apparaissent d'espèces nouvelles.

Après l'épisode de forte subsidence qui correspond à la Grande Couche, la prédominance de *P. lamurensis* et de *P. feminæformis* s'affirme dans les massifs de végétation semblables aux précédents, mais où il faut noter l'apparition soudaine de *P. pectinata* et la disparition concomitante de *P. plumosa-dentata* dans le toit de Grande Couche et le mur du Banc de Toit.

Le *P. oreopteridia* semble disparaître au niveau du Banc du Toit ainsi que *P. feminæformis*, tandis que *P. lamurensis* atteint son apogée.

Au niveau de la Couche Rolland, *P. lamurensis* et *P. Bucklandi* restent très abondants tandis que *P. villosa* gagne en importance. Dans les assises stériles du Toit, quelques espèces subsistent encore : *P. cyathea*, *P. pinnatifida*, *P. pectinata*.

L'ensemble de la flore de la série productive que nous venons d'étudier présente donc des caractères nettement stéphaniens et plus précisément du Stéphanien A, selon P. Corsin, puisque les espèces rencontrées sont celles de l'assise de Sarrelouis en Sarre-Lorraine. Si les variations verticales de la flore sont sensibles, il n'en est pas de même des variations latérales dans le bassin; nous n'avons pu en observer aucune d'un bord à l'autre de celui-ci.

En résumé, l'étude des Pécoptéridées permet certaines conclusions. L'assise de la Faurie, équivalente de l'assise de La Houve, est caractérisée comme celle-ci par *P. Bioti* et *P. acuta* : elle est d'âge Westphalien D. La série stéphanienne, elle, montre quelques horizons caractéristiques du point de vue paléontologique :

le groupe des Trois-Bancs est caractérisé par *P. affinis* et *P. pseudo-bucklandi*. Il correspond aussi à l'extinction du *P. hemitelioides* et du *P. unita*;

— la Couche Henriette marque l'extinction de *P. saræfolia*;

le Banc repère marque l'apparition de *P. feminæformis* qui n'apparaît d'ailleurs que dans la partie supérieure de l'assise de Sarrelouis (zone de Dilsburg);

— la Grande Couche marque la disparition de *P. plumosa-dentata* et l'apparition de *P. pectinata*;

— enfin la Couche Rolland révèle l'extension du *P. villosa*.

Dans la série productive les espèces stéphaniennes telles que : *P. polymorpha*, *P. cyathea*, *P. lamurensis* ne doivent pas être considérées comme caractéristiques d'un horizon; ce sont des espèces banales.

Du point de vue paléontologique enfin, il est à remarquer que l'extinction de *P. Bioti* et de *P. acuta*, formes du groupe *P. plumosa-dentata*, concordant avec celle de *Mixoneura ovata*, annonce un remaniement dans les associations floristiques à la suite des mouvements asturiens.

(*) Séance du 28 mars 1960.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences de Grenoble.*)

MYCOLOGIE. — *Pouvoir antibiotique d'*Alternaria humicola *Oudemans.* Note (*) de M[lle] **Yvette Parès** et M. **Michel Afanchao Attisso**, transmise par M. Louis Emberger.

Une souche d'*Alternaria humicola*, parasite de frondes de *Pteris longifolia*, exalte le développement des prothalles de Fougères et inhibe celui d'assez nombreuses bactéries. Deux antibiotiques ont été isolés des filtrats de culture. Mais, après de nombreux repiquages sur milieux artificiels, le métabolisme de la souche s'est profondément modifié. Finalement, elle ne donne plus qu'un seul antibiotique, différent des deux premiers.

Au cours de recherches sur le développement, *in vitro*, en milieu aseptique, des gamétophytes de quelques Polypodiacées, l'un de nous ([1]) a constaté que des cultures de prothalles du *Pteris longifolia*, souillées par un champignon, l'*Alternaria humicola* ([2]), présentaient un développement beaucoup plus accéléré que les cultures pures.

La présence du champignon était due à des fragments de frondes parasitées, mélangés aux spores, au moment de la récolte, les filaments mycéliens intratissulaires ayant résisté à la méthode de stérilisation par le chlorure de chaux ([3]).

Des essais de culture des mêmes prothalles, en présence de pénicilline, permirent de constater que cet antibiotique exalte aussi le développement des gamétophytes ([1]).

Par ailleurs, on put observer que le champignon introduit dans des tubes de bouillon, préalablement ensemencés avec du staphylocoque (souche Oxford), inhibait la croissance de ce microorganisme.

Le champignon était donc capable, comme la pénicilline, à la fois, d'accélérer le développement des prothalles et d'empêcher celui des bactéries. Nous avons essayé d'isoler la ou les substances responsables de cette double propriété.

Dans ce but, nous avons ensemencé l'*Alternaria humicola* sur différents milieux, et nous avons procédé à des extractions sur les filtrats de culture. Des essais de séparation, par chromatographie sur colonne d'alumine, nous ont permis d'obtenir quatre produits principaux, dont deux antibiotiques :

1° une substance blanche, active, *in vitro*, sur des germes Gram-positifs et Gram-négatifs, non toxique pour les animaux;

2° une substance d'aspect huileux, jaune verdâtre, moins active *in vitro*, mais dépourvue également de toxicité;

3° une substance gommeuse blanche favorisant la croissance des bactéries;

4° un pigment orangé, inactif sur les bactéries.

Ces recherches ont été poursuivies pendant un peu plus d'un an. Au bout de ce temps, nous avons observé des modifications progressives dans les

produits obtenus : le pigment orangé n'a plus été retrouvé et finalement, nous n'avons recueilli que deux substances, la gomme blanche déjà connue et un antibiotique, différent des deux précédents, peu actif et se présentant sous la forme d'une huile jaune. Ceci rappelle les observations antérieures de Darpoux et coll. qui, travaillant sur l'*Alternaria Solani*, n'ont plus obtenu, après plusieurs mois de culture, la substance cristallisée, active, qu'ils avaient isolée [4].

Ces phénomènes traduisent des modifications profondes de la biologie des souches et posent le problème de savoir si des souches, qui ont été cultivées longtemps au laboratoire, peuvent retrouver leurs propriétés initiales.

Nous poursuivons nos recherches dans cette voie, pour essayer de provoquer la réapparition des produits signalés plus haut et de les expérimenter sur les gamétophytes des Fougères.

(*) Séance du 28 mars 1960.

(1) Y. PARÈS, *Thèse Sc. Nat., Ann. Sc. Nat. Bot.*, 2e série, 1958.

(2) Détermination de MM. F. Moreau et G. Dognet.

(3) G. HUREL-PY, *Rev. gén. Bot.*, 1950-1957, p. 637.

(4) H. DARPOUX et coll., *Ann. I. N. A. R.*, 4, 1952, p. 423-487.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la teneur en acides uroniques des Algues brunes.* Note de M. **Marcel Quillet**, présentée par M. Raoul Combes.

On donne les résultats des analyses faites sur les thalles récoltés en juillet sur les côtes de Bretagne de 18 espèces d'Algues brunes (de divers ordres). On utilise pour doser les acides uroniques une microméthode de décarboxylation chlorhydrique dont on a contrôlé la rigueur.

Les thalles des plus grandes espèces de Phéophycées : ceux des *Laminaria* et des *Fucus* notamment, abandonnent facilement dans l'eau douce légèrement alcalinisée une substance qui prend en gel dès qu'on acidifie l'extrait : c'est l'acide alginique découvert naguère par E. C. C. Stanford (1883) et utilisé industriellement aujourd'hui. Cette substance est composée exclusivement de restes d'acides uroniques : acide *d*-mannuronique et acide *l*-guluronique [1].

Elle est généralement accompagnée d'une autre substance moins insoluble dans les acides étendus, extractible dans l'eau, avec laquelle elle forme des mucilages épais : la fucoïdine. Celle-ci contient elle aussi des restes uroniques, mais cette fois associés à des groupements glucidiques complexes plus ou moins estérifiés par de l'acide sulfurique. Chez les espèces qui en sont le mieux pourvues : *Pelvetia canaliculata*, (D. et T.), *Fucus spiralis* (L.), *Ascophyllum nodosum* (L.), *Bifurcaria tuberculata* (S.), *Himanthalia lorea* (L.), etc., la fucoïdine est facile à distinguer sous le microscope dans les coupes fraîches discrètement teintées par des traces de rouge de ruthénium dissoutes dans l'eau de mer. Tandis que l'algine vivement colorée forme une couche d'épaisseur uniforme revêtant la cellulose des cellules vivantes, la fucoïdine apparaît comme un ciment amorphe, à peine rosé, colmatant les espaces laissés libres dans l'entrelac des hyphes.

On ignore quel est l'acide uronique engagé dans cette molécule; on ne possède, sauf pour une ou deux espèces, que des indications sommaires sur les glucides qui l'accompagnent; une étude systématique de ces substances, comme il a été fait pour de nombreuses Algues rouges, nous a paru souhaitable.

C'est dans le cadre d'une telle recherche, dont nous espérons donner prochainement les premiers résultats, que nous avons été amené à évaluer le mieux possible la quantité globale d'acides uroniques produits par les Phéophycées les plus courantes de nos côtes.

Il nous est apparu que les analyses publiées étaient généralement sous-estimées (elles ne concernent qu'une dizaine d'espèces) : soit parce que l'acide alginique seul avait été pris en considération dans les dosages faits sur les algues « industrielles », soit parce que pour l'analyse des espèces plus petites on a utilisé le dosage chromatographique d'hydrolysats très appauvris par un traitement acide violent et prolongé.

Nous avons préféré nous servir d'une méthode fondée sur la décarboxylation des acides uroniques libres ou combinés sous l'action de l'acide chlorhydrique bouillant, à 15 %. Cette décarboxylation faite sur des échantillons purs, dans un appareillage spécialement mis au point, nous livrait en 6 ou 7 h la quantité théorique de CO_2 (22,6 %) à partir de quantité de substrat contenant de 100 à 200 mg d'acide uronique.

La précaution essentielle était de ne traiter ainsi qu'une poudre d'algue aussi complètement que possible privée des substances autres que celles que nous voulions analyser, en tous cas de celles qui auraient été capables de donner de l'acide carbonique dans les conditions du dosage.

Proportion d'acides uroniques implicites dans les thalles des Algues brunes, récoltées à Dinard (Ile-et-Vilaine) en juillet 1959.

Ordres.	Genres et espèces.	Résidu (sec 110°) pour 100 de thalle entier épuisé.	Acides uroniques (A).	Acides uroniques (B).
Ectocarpales.	*Asperococcus bullosus* (L.)	86,8	16,3	14,6
	Desmarestia viridis (L.)	80,5	34,8	28,1
Sphacelariales.	*Cladostephus spongiosus* (J. G. Ag.)	80,8	20,3	17,8
Laminariales.	*Laminaria digitata* (Lamour)	62,2	41,0	25,6
	Laminaria saccharina (L.)	62,4	44,0	27,6
	Chorda filum (Stackh.)	59,4	41,3	24,4
Dictyotales.	*Dictyota dichotoma* (Lamour)	50,3	31,8	16,0
	Taonia atomaria (J. G. Agardh)	53,9	32,7	17,6
	Padina pavonia (Gaillon)	73,0	19,6	14,3
	Dictyopteris membraneacea (Bat.)	78,4	31,5	24,7
Fucales.	*Fucus spiralis* (Lamour)	79,3	33,3	26,4
	Fucus serratus (Lamour)	77,9	31,5	23,0
	Ascophyllum nodosum (Le Jol.)	78,8	39,0	30,8
	Pelvetia canaliculata (Dcne)	61,6	30,8	19,3
	Hymanthalia lorea (Lyngb.)	67,0	38,1	25,7
	Bifurcaria tuberculata (Stackh.)	57,0	44,2	25,4
	Halidrys silicosa (Lyngb)	68,1	26,2	17,9
	Cystoseira ericoïdes (C. A. Agardh)	87,1	25,6	22,5

(A) Par rapport à 100 des thalles épuisés par l'alcool fort.
(B) Par rapport à 100 des thalles entiers sec 110°.

L'attaque chlorhydrique était donc précédée de traitements alcooliques prolongés à l'appareil de Kumagawa puis d'un traitement très court à l'air libre (20 s) par l'acide chlorhydrique concentré bouillant, immédiatement avant d'adapter la fiole d'attaque à l'appareil analyseur.

Le premier traitement a pour but d'extraire les lipides et pigments lipidiques, le mannitol et les glucides à petites molécules, les acides organiques et les protides à faible poids moléculaire, les chlorures minéraux. L'ébullition très brève en milieu acide décompose les carbonates qui ont échappé aux épuisements et chasse le gaz carbonique qui en provient,

sans que les polyuronides aient eu le temps de commencer leur décarboxylation.

La poudre résiduelle soumise à l'analyse renferme encore il est vrai, outre les substances à doser, de la cellulose, un reste de laminarine, les glucides de la fucoïdine, ainsi que les grosses molécules protidiques. Mais des essais rigoureux nous ont montré que la présence de ces substances étrangères ne pouvait modifier d'une façon tant soit peu notable nos résultats. Un mélange, en quantité supérieure à celle que nous devions attendre, de glucose, galactose, arabinose, xylose et fucose ne nous a donné dans nos conditions expérimentales que des traces indosables de CO_2 et il en fut de même pour un test protidique (200 mg de caséine) que nous avons essayé.

Le tableau précédent résume la série des analyses auxquelles nous nous sommes livré sur des Algues récoltées en une même localité : Dinard, et à une même époque : début de juillet 1959. Les nombres correspondent à la moyenne de deux résultats très comparables.

La proportion des polyuronides est toujours très élevée même pour les espèces minces et peu charnues, elle est très supérieure à celle qu'on a pu obtenir d'autres groupes végétaux traités de façon comparable (pulpe de racine de Betterave sucrière 10,8 %; *Mnium hornum* 10 %; *Codium tomentosum* 4,2 %; *Clitocybe nebularis* 7,1 %).

Il n'est guère douteux que cette grande quantité de matière peu métabolisée contribue grandement à maintenir l'équilibre cathionique du milieu intérieur malgré le grand excès de sodium et de magnésium du milieu marin, grâce à leur remarquable pouvoir d'échange; et qu'elle aide à maintenir la turgescence des Algues qui « découvrent » à chaque marée grâce à leur non moins remarquable aptitude à s'imbiber et à retenir l'eau.

(1) F. G. FISCHER et H. DÖRFEL, *Z. physiol. Chem.*, 302, 1955, p. 186.

ZOOLOGIE. — *Nouvelles recherches sur le polytypisme d'*Idotea baltica (*Pallas*) (*Isopode Valvifère*) : *définition d'*I. b. stagnea *nov. ssp.* Note (*) de

Mme **Emmanuelle Tinturier-Hamelin**, transmise par M. Louis Fage.

L'Idotée des étangs saumâtres du Roussillon diffère par des caractères morphologiques et biologiques héréditaires de l'*I. b. basteri* typique, franchement marine, de Méditerranée; elle doit être considérée comme une sous-espèce distincte : *I. b. stagnea.*

Dans une Note récente (1), j'ai montré qu'en dehors d'une sous-espèce *baltica* Dahl habitant les eaux dessalées de la Baltique, l'espèce *Idotea baltica* (Pallas) comprenait deux sous-espèces typiquement marines : *I. b. tricuspidata* Dahl (de l'Atlantique, de la Manche et de la mer du Nord) et *I. b. basteri* Audouin (de la Méditerranée). Dans le cadre des recherches entreprises sur le polytypisme et le polychromatisme d'*I. baltica*, j'ai été conduite à étudier une Idotée abondamment représentée dans les étangs littoraux du Roussillon et rapportée communément par les auteurs à *I. b. basteri* : selon l'interprétation généralement établie, une même *I. b. basteri* grouperait donc des populations inféodées, les unes à un milieu franchement marin, les autres à des étangs nettement saumâtres.

A la suite de récoltes abondantes réalisées dans l'étang du Canet, j'ai pu comparer d'une part sur du matériel fixé lors des prélèvements, d'autre part sur des individus tous élevés au laboratoire dans des conditions identiques, un échantillon de ces populations saumâtres à des *basteri* indiscutables, marines, provenant de Marseille. Cette étude, à la fois morphologique et biologique, m'a prouvé que la forme méditerranéenne saumâtre différait, par des caractères de portée systématique certaine, de la véritable *I. b. basteri* exclusivement marine, dont elle reste cependant très proche parente : il convient donc d'en faire une nouvelle sous-espèce d'*I. baltica* que je propose d'appeler *I. b. stagnea.*

Les principaux caractères morphologiques séparant *stagnea* de *basteri* sont les suivants :

1° La taille moyenne des individus de la population naturelle du Canet est environ moitié de celle des représentants de *basteri*. Les plus grands individus de *stagnea*, dans la nature, ne mesurent que 13 mm.

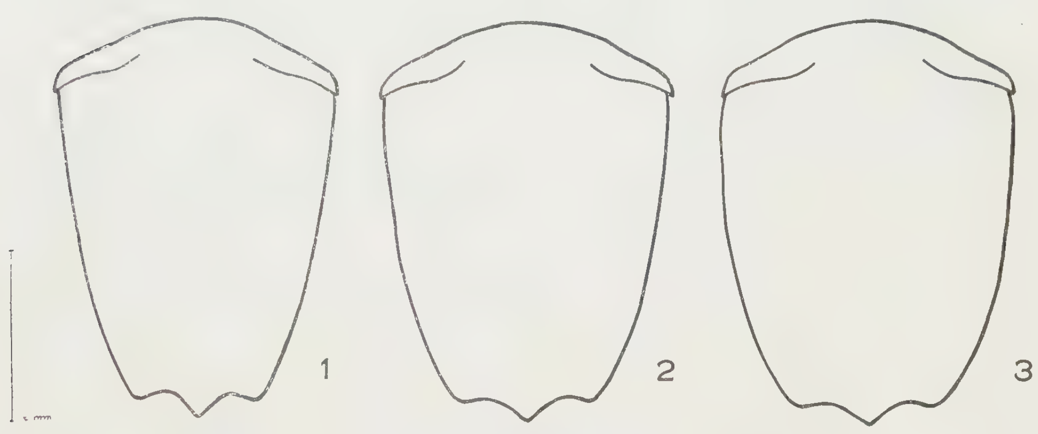
2° L'*appendix masculina* des ♂ *stagnea* adultes, dans la nature, dépasse souvent largement l'extrémité distale de l'exopodite du pléopode II, contrairement à ce qui a lieu chez les *basteri*, où il ne l'atteint jamais.

3° L'allure générale de *stagnea*, dans les deux sexes, est moins massive que celle de *basteri* : à taille égale, la forme saumâtre présente un péréion et un pléon nettement moins larges que ceux de *basteri*. Ce fait, nettement visible à un examen même superficiel (*fig.* 1), sera précisé par une analyse biométrique actuellement en cours. De plus, les antennules, les antennes

et les péréiopodes de *stagnea* sont légèrement plus longs que ceux de *basteri*.

Certaines de ces différences morphologiques entre *stagnea* et *basteri* sont héréditaires : en effet, si l'on élève l'Idotée des étangs au laboratoire, dans de l'eau de mer de salinité normale, sa taille et la longueur de son *appendix masculina* deviennent sensiblement égales à celles des individus des populations marines de *basteri*, mais elle conserve son allure générale caractéristique, qui la rapproche de l'*I. b. tricuspidata* nordique.

De plus, le développement post-embryonnaire de *stagnea* et de *basteri*, suivi au laboratoire, dans des conditions identiques, montre que la réalisation des caractères morphologiques de ces deux formes (par exemple,



Pléotelson d'individus ♂ de même taille d'*I. b. stagnea* (1), d'*I. b. basteri* (3) et d'un hybride *basteri-stagnea* (2).

du caractère tridenté de l'extrémité distale du pléotelson) s'échelonne sur le même nombre de stades environ, mais que les taux de croissance entre chacun de ces stades sont moins importants chez *stagnea*. En outre, l'étude comparative des développements post-embryonnaires des deux formes met en évidence une apparition plus précoce des caractères sexuels secondaires mâles chez les *stagnea*.

La petite forme ne peut être considérée comme un simple accommodat de *basteri* à des milieux saumâtres : des caractères morphologiques et biologiques, assez peu apparents mais héréditaires, séparent *stagnea* de *basteri*.

I. b. stagnea reste cependant systématiquement proche de *basteri* et s'avère plus voisine de *basteri* que de *tricuspidata*. En effet, l'hybridation expérimentale entre *stagnea* et *basteri* réussit toujours, quel que soit le sens des croisements; les hybrides de première génération sont féconds entre eux et avec leurs parents et présentent un aspect intermédiaire entre les parents (*fig.* 1). L'hybridation expérimentale est également très facile entre *stagnea* et *tricuspidata*, tout au moins dans le sens ♀ *stagnea* × ♂ *tricuspidata*; mais les croisements réciproques sont plus difficiles à réaliser

en raison de la taille trop petite qu'atteignent la plupart des ♂ *stagnea* par rapport aux ♀ *tricuspidata* susceptibles de pondre.

La meilleure solution au problème systématique posé par les *stagnea* consiste à les interpréter comme une nouvelle sous-espèce, au second degré, d'*I. baltica*. La pauvreté relative du polychromatisme des *stagnea* (seuls les phénotypes majeurs *uniforme* et *bilineata* étant représentés dans les populations naturelles) concorde, en effet, avec leurs particularités écologiques pour autoriser l'hypothèse selon laquelle cette forme dériverait, par isolement géographique, des *basteri* typiques. Le couple de sous-espèces méditerranéennes *basteri-stagnea* semble ainsi devoir être mis en parallélisme avec le couple nordique *tricuspidata-baltica* qui présente curieusement la même dualité écologique.

(*) Séance du 28 mars 1960.

(¹) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2437.

(*Faculté des Sciences de Caen*
et Laboratoire Maritime de Luc-sur-Mer.)

CYTOLOGIE. — *Aspects morphologiques du transit de l'eau dans les tubes de Malpighi de* Gryllus domesticus *(Orthoptère Gryllidæ). Étude d'une néphrose osmotique.* Note (*) de M. **André Berkaloff**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le parallélisme qui existe entre les structures des cellules du tube contourné proximal du rein des Vertébrés et du tube de Malpighi des Insectes est frappant. Il nous a incité à étudier ces structures dans des conditions équivalentes et notamment à étudier l'effet de solutions hypotoniques comme l'ont fait Rouiller et Modjabatai (1) sur le Lapin.

Nous avons injecté à intervalles réguliers de 1 h environ de petites quantités d'eau distillée dans la cavité générale de Grillons adultes. Ces quantités, du fait du rejet d'une partie du liquide injecté, sont difficiles à évaluer exactement, mais étaient de l'ordre de 0,1 ml. Nous avons injecté entre une et cinq fois de telles quantités. Les transformations décrites ont été observées dès la première injection, mais nous avons poursuivi l'expérience durant 4 h 30 mn de façon à vérifier que nous nous placions au-dessous du seuil où se produit une lyse irréversible et mortelle. Nous restions donc entre les limites où la régulation est possible.

Quelques minutes après l'injection, les cellules prennent un aspect particulier (*fig.* 2, 4 et 6). Le cytoplasme paraît hydraté et plus clair comme l'a noté Rouiller dans la néphrose osmotique du Lapin (1); il est rempli de vacuoles et de mitochondries gonflées. Seule une région du cytoplasme paraît inchangée et normalement hydratée, c'est une lame située juste sous la bordure en brosse; cette zone, qui se révèle très riche en radicaux sulfhydrilés quand on utilise la technique de Barrnett et Seligman (1952) ou d'Adams, apparaît fibrillaire au microscope électronique.

Les mitochondries ne subissent que des transformations réduites; elles sont seulement gonflées, les crêtes et la substance fondamentale paraissant peu altérées. La dégénérescence floconneuse décrite par Rouiller (1) n'a pu être mise en évidence dans le cas des mitochondries mais, par contre, est la règle pour les globules hyalins ou pigmentés dont nous avons décrit la formation (2) comme l'a fait Rouiller dans le foie (3). Cette transformation n'a peut-être lieu dans le rein des Vertébrés que dans le cas de mitochondries en voie de transformation au moment du choc osmotique.

Par contre, il existe dans le cytoplasme des formations qui sont très tôt et très fortement transformées par les solutions hypotoniques. Ces formations, que la figure 3 montre à l'état normal, sont constituées par une membrane simple qui est analogue aux membranes flexueuses qui flanquent toutes les surfaces intracellulaires et qui s'homologuent à l'ergastoplasme. A l'intérieur de cette membrane se trouvent des tubules qui font penser aux crêtes des mitochondries mais qui sont localisés dans des

structures tout autres. Ces structures sont très sensibles à la pression osmotique et, dans le cas de la néphrose étudiée, se distendent considérablement en conservant une membrane et des tubules intacts. La figure 4 montre ces structures transformées. Il y a donc dans ces cellules formation de vacuoles à partir de structures préexistantes.

Il ne s'agit donc probablement pas de vacuoles au sens classique mais de structures plus complexes comprenant un colloïde très hydrophile enveloppé d'une membrane.

La bordure en brosse se transforme profondément dans les mêmes conditions et prend l'aspect que nous avons décrit dans les cellules débarrassées de leurs urosphérites. Les digitations sont alors séparées et la dénomination de bordure en brosse prend tout son sens.

L'examen des digitations montre que celles-ci ne sont pas que de simples expansions du cytoplasme, elles sont structurées et montrent dans leur axe un canalicule dans lequel s'engagent mitochondries et vacuoles qui distendent la digitation.

En fixant au permanganate de potassium selon Luft [5] on peut étudier l'origine de ces canalicules dans le cytoplasme car la zone fibrillaire est alors transparente aux électrons. On voit, dans ce cas, comme le montre la figure 8, que les canalicules prennent naissance dans le cytoplasme normal au-delà de la zone fibrillaire puis se dirigent, à travers cette zone, vers les digitations dont ils constituent l'axe. Ceci explique que, constituant la seule voie de passage mécanique pour des éléments aussi gros que des urosphérites ou des vacuoles, ils conduisent celles-ci à l'extrémité des digitations où a lieu l'élimination vers la lumière et non à la base, comme cela pourrait paraître logique. Nous avons là un mode peu commun d'expulsion des produits intracellulaires.

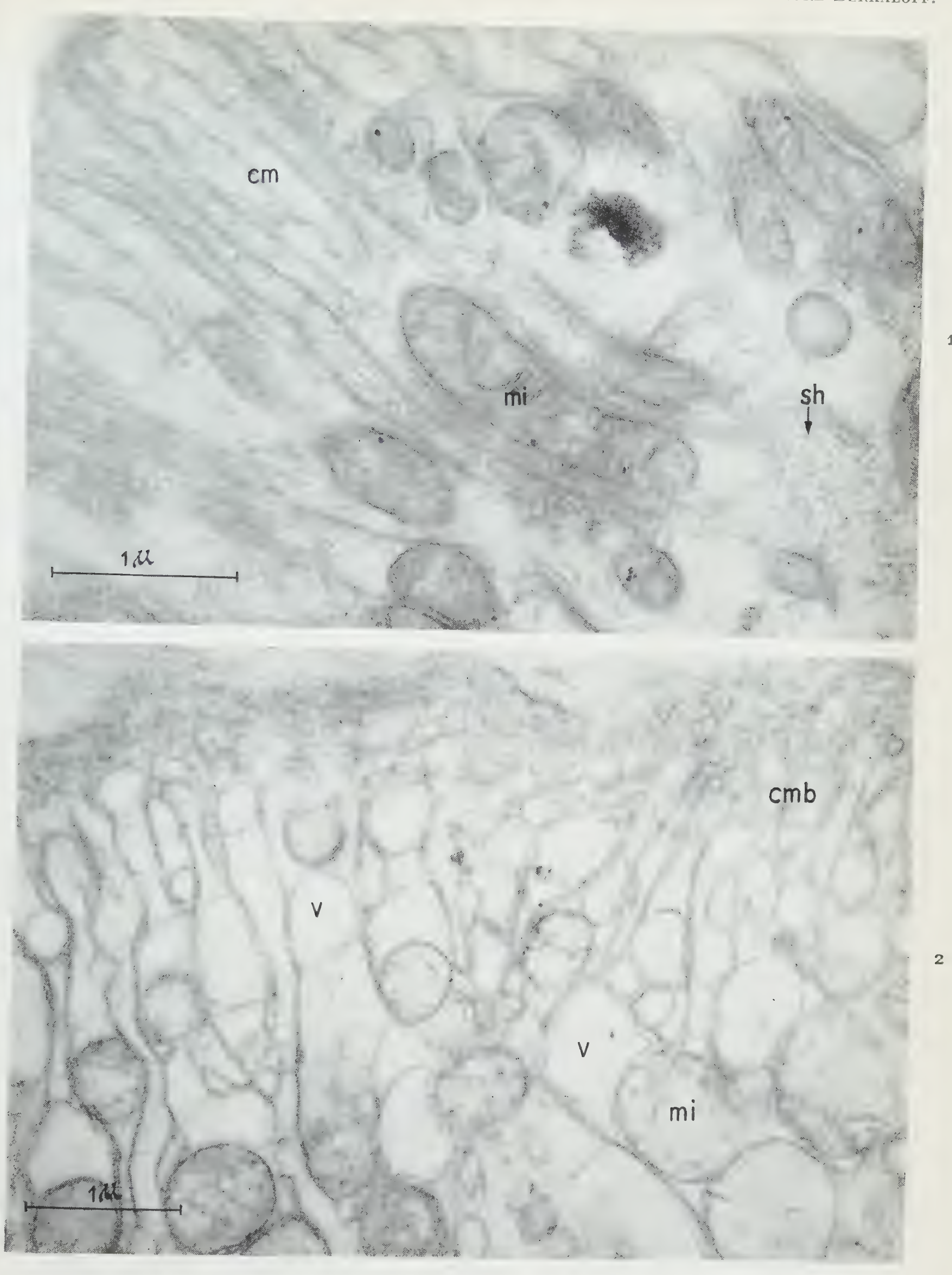
Explication des figures.

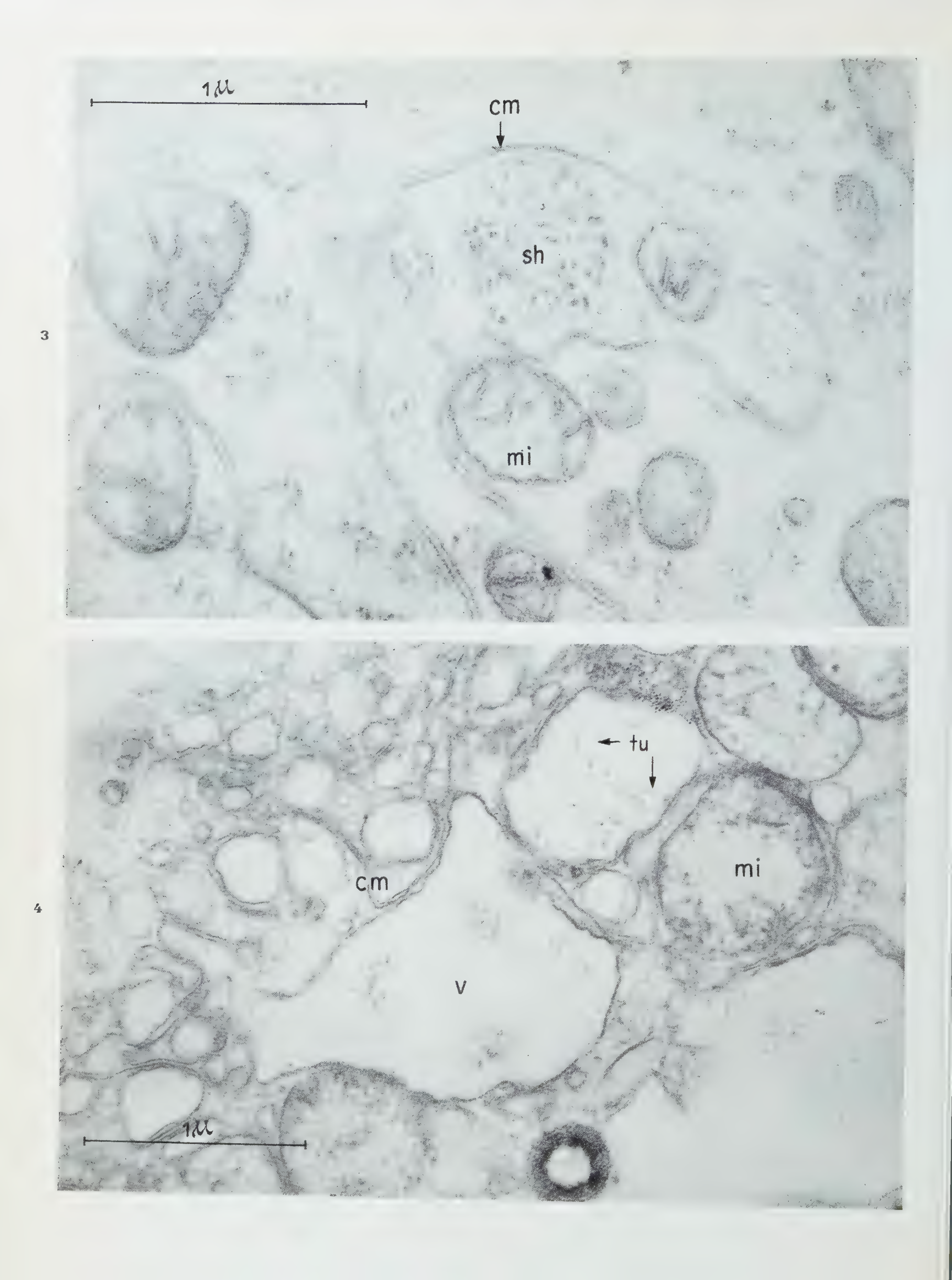
Fig. 1. — Aspect normal d'une cellule de tube de Malpighi. On distingue entre les cytomembranes périphériques *cm* les mitochondries *mi* et les tubules des structures hydrophiles *sh* (G : environ 33 000).

Fig. 2. — Aspect des structures périphériques d'un animal néphrotique. Les mitochondries *mi* sont toutes gonflées. On peut noter que leur structure n'est pas profondément altérée. Tandis que les cytomembranes *cm* s'anastomosent, les structures hydrophiles se sont transformées en vacuoles *V* (G : environ 27 000).

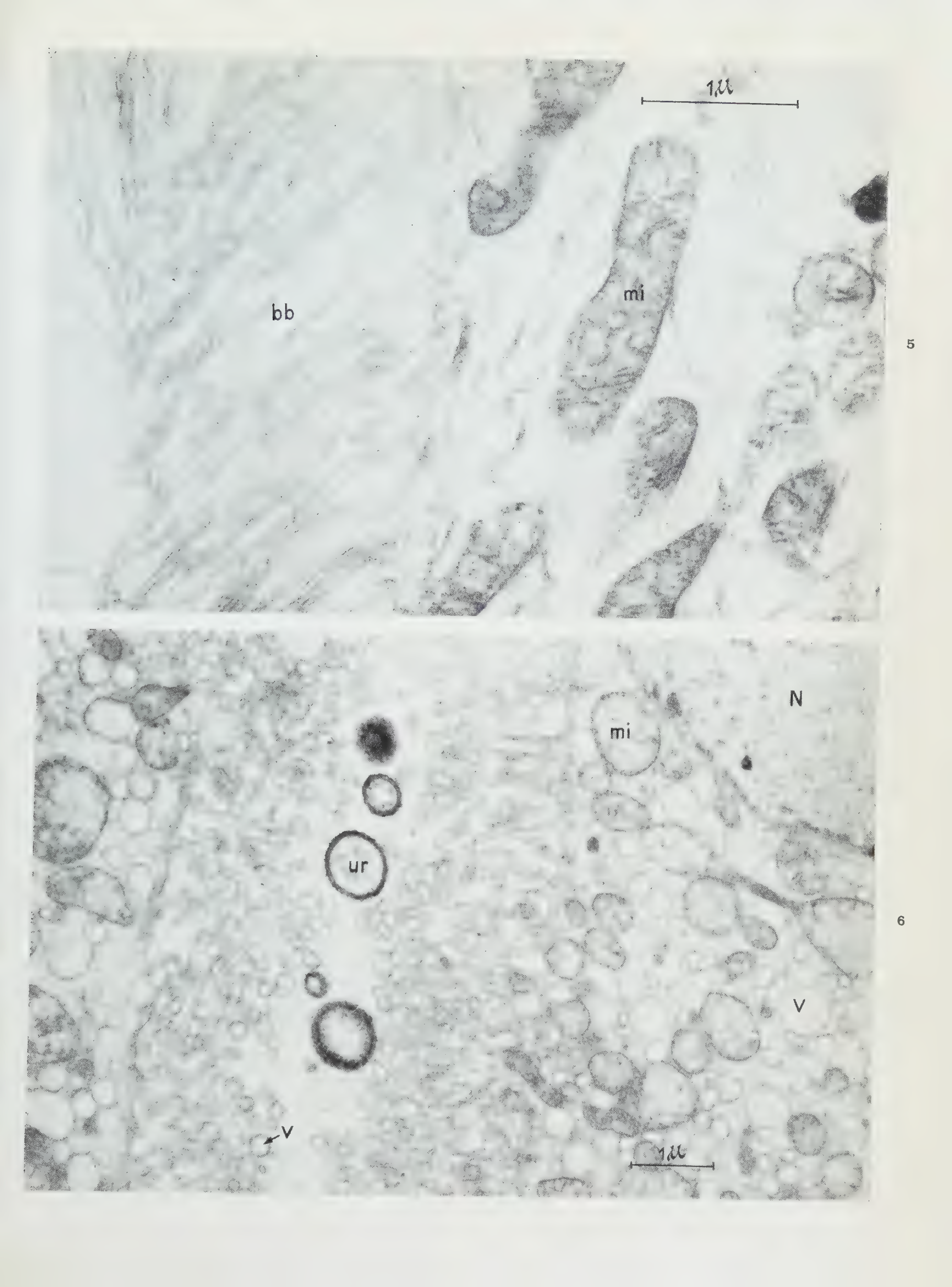
Fig. 3. — Structure hydrophile dans une cellule normale. On remarque la différence très nette entre ces structures hydrophiles *sh* et les mitochondries *mi* que nous trouvons ici côte à côte. Ces structures hydrophiles comportent une membrane externe s'homologuant à l'ergastoplasme et des tubules en plus ou moins grand nombre. On voit, en *cm*, un repli d'une cytomembrane périphérique (G : environ 53 000).

Fig. 4. — Structures hydrophiles et cytomembranes périphériques d'un animal néphrotique. On distingue à la périphérie du tube le système de cytomembranes *cm*, ici anastomosées. Plus profondément dans le cytoplasme, les structures hydrophiles voient leur substance fondamentale s'hydrater et donnent les vacuoles *V* dans lesquelles on observe les tubules *tu* intacts (G : environ 43 000).


cm
mi
sh
1 μ
1
cmb
v
v
mi
1 μ
2



1µ
cm
sh
mi
3
tu
mi
cm
V
1µ
4


1μ
bb
mi
5
N
mi
ur
V
V
1μ
6

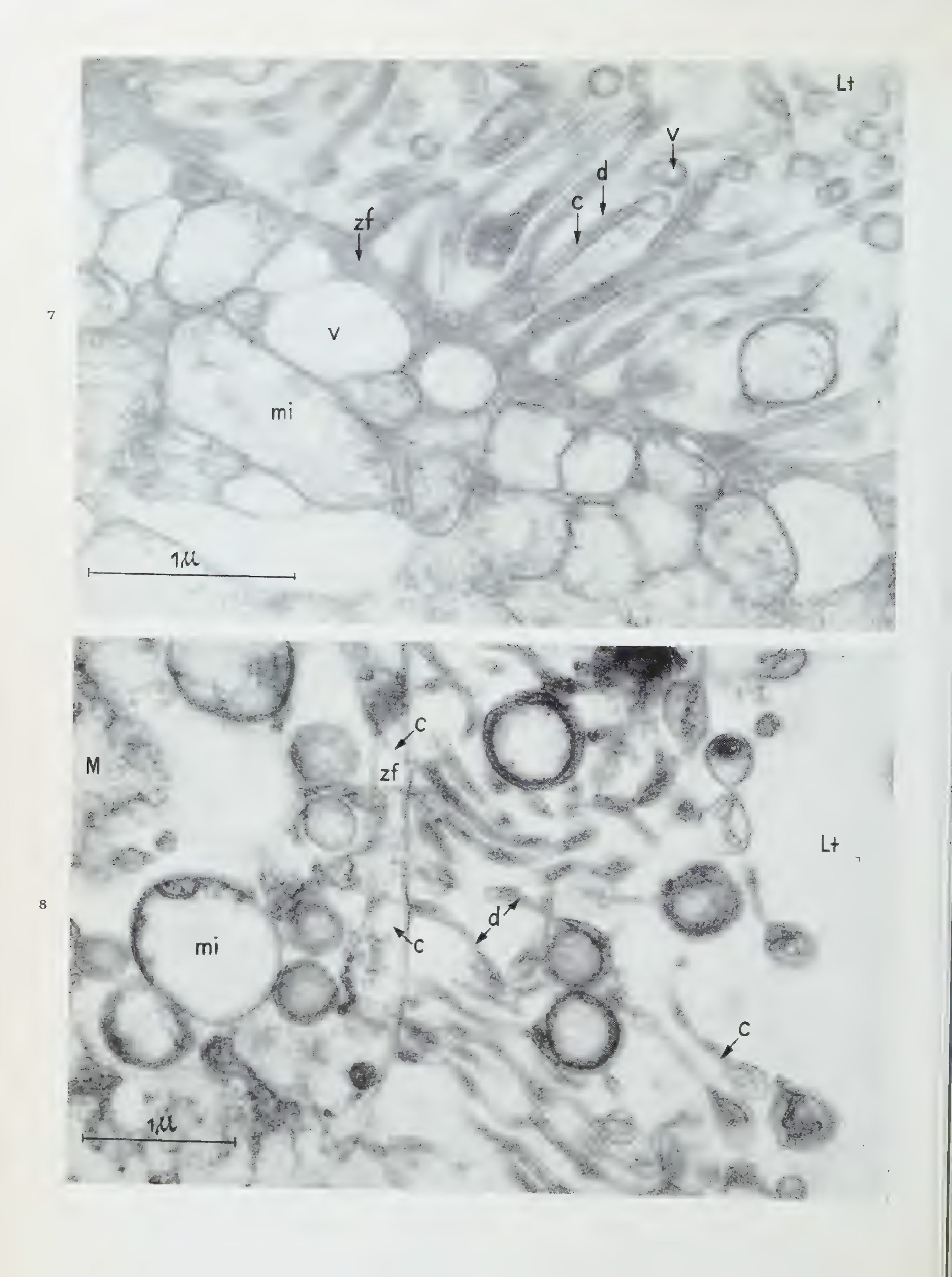

7
Lt
v
d
c
zf
v
mi
1μ
8
c
M
zf
Lt
d
c
mi
c
1μ

Fig. 5. — Région apicale d'une cellule normale avec sa bordure en brosse (G : environ 30 000).

Fig. 6. — Cellule de tube de Malpighi d'animal néphrotique. En dehors des mitochondries *mi* on distingue de nombreuses vacuoles *V* qui ne sont autres que des structures hydrophiles transformées; certaines sont engagées dans la bordure en brosse. Dans la lumière du tube on observe quelques urosphérites *ur* et dans la cellule un noyau *N* (G : environ 15 000).

Fig. 7. — La bordure en brosse d'un animal néphrotique. On distingue les vacuoles *V* et les mitochondries *mi*. Sous la bordure en brosse s'étale la zone fibreuse *zf*. Les digitations de la bordure sont bien distinctes, chacune est pourvue d'un canal axial *C* (G : environ 40 000).

Fig. 8. — Bordure en brosse d'un animal normal fixée au permanganate de potassium. Ici la zone fibreuse *zf* est transparente aux électrons et l'on observe bien les racines intracytoplasmiques des canalicules (G : environ 40 000).

Les cytomembranes périphériques se transforment aussi et comme le montrent les figures 2 et 4, s'anastomosent abondamment. Par contre, chez le Grillon tout au moins, nous n'avons pas observé l'écartement des deux composantes des cytomembranes comme l'ont fait Rouiller [1], Ruska, Moore et Weinstock [6].

Il est remarquable de retrouver de telles transformations des cytomembranes au bout d'un quart d'heure chez un animal qui vient de boire abondamment. Il semble donc que les modifications des cytomembranes correspondent au fonctionnement normal de la cellule et que dans les cas pathologiques, où il y a une baisse trop importante de la pression osmotique de l'hémolymphe, les structures hydrophiles interviennent à leur tour, se dilatent et soient ensuite expulsées ou résorbées dans les digitations de la bordure en brosse.

Il faut enfin noter qu'on observe toutes ces transformations chaque fois qu'on opère une injection de substances en solution, et ceci même dans le cas de solutions physiologiques qui ne sont que très approximativement ajustées du point de vue osmotique, étant donnée la très grande sensibilité de ces cellules. Il ne faut donc pas confondre l'effet de substances injectées avec celui du liquide dans lequel elles sont dissoutes.

(*) Séance du 28 mars 1960.

(1) Ch. Rouiller et A. Modjabatai, *Ann. Anat. Path.*, 3, n° 2, 1958, p. 223-250.
(2) A. Berkaloff, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1934.
(3) Ch. Rouiller, *Ann. Anat. Path.*, 2, n° 4, 1957, p. 548-562.
(4) A. Berkaloff, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 466.
(5) J. H. Luft, *J. Bioph. Bioch. Cyt.*, 2, n° 6, 1956, p. 799-802.
(6) H. Ruska, H. Moore Dan et J. Weinstock, *J. Bioph. Bioch. Cyt.*, 3, n° 2, 1957, p. 219-254.

(Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie du C. N. R. S., Laboratoire de Synthèse atomique et d'Optique protonique, Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure.)

CYTOLOGIE. — *La formule chromosomique de* Dolichopoda palpata *et* D. bolivari (*Orth.* Rhaphidophoridæ). Note (*) de Mlle **Pierrette Saltet**, transmise par M. Albert Vandel.

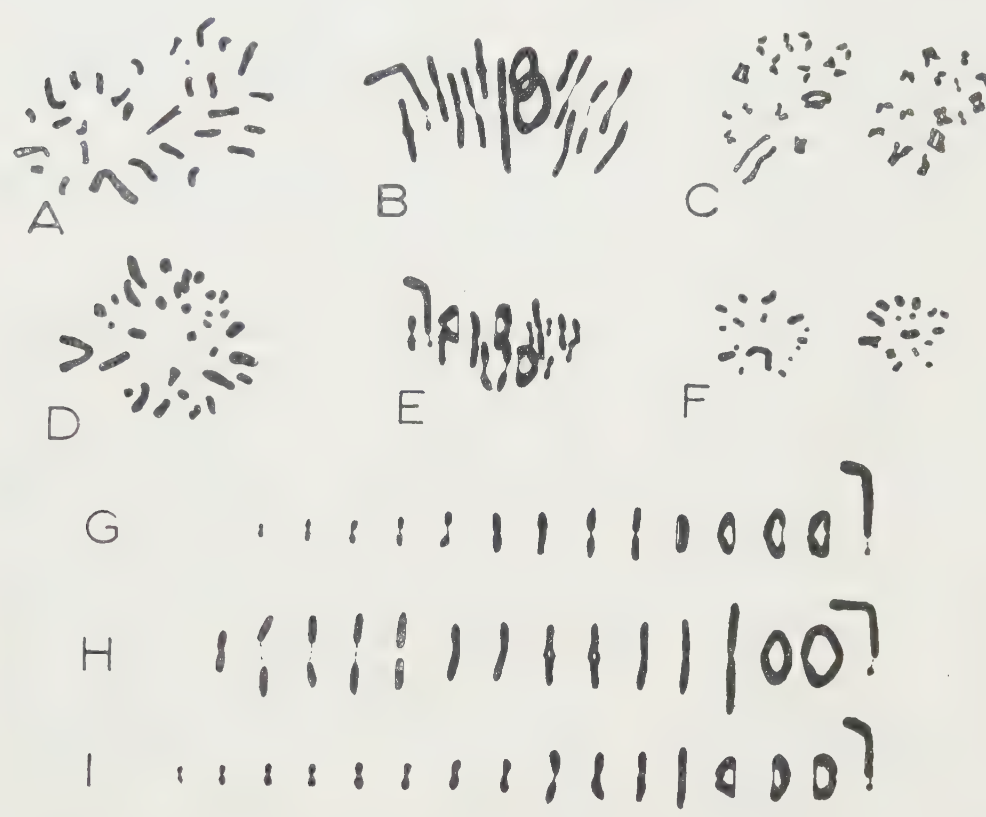
L'étude des formules chromosomiques de *Dolichopoda palpata* ($2n = 30$) et *D. bolivari* ($2n=32$) confirme la présence d'un Y chez le mâle de ce genre d'Orthoptères *Rhaphidophoridæ*.

La formule chromosomique a été décrite chez un grand nombre d'Orthoptères. Dans son atlas des chromosomes, Makino [1] cite 428 espèces d'Orthoptéroïdes et 362 espèces d'Orthoptères *sensu stricto*. L'étude de cette liste montre que, chez ces derniers, la présence d'un Y dans la formule chromosomique du mâle est un fait exceptionnel (deux espèces chez les *Gryllidæ*, une chez les *Schizodactylidæ*, certaines races géographiques de *Gryllotalpidæ*). Depuis, d'autres cas de détermination du sexe de ce type (XY) ont été décrits chez les *Acrididæ* [2], [3], les *Mantidæ* [4], etc. *Dolichopoda linderi*, espèce des Pyrénées orientales avait déjà révélé un cas semblable [5]. L'étude de deux autres espèces de ce genre d'Orthoptères *Rhaphidophoridæ* permet de confirmer la présence d'un Y dans la formule chromosomique du mâle et de préciser certains points de sa cytologie. Les deux Dolichopodes nouvellement étudiés sont : *D. bolivari*, forme localisée dans quelques stations des Pyrénées espagnoles et *D. palpata*, connue dans les Alpes méridionales françaises et l'Italie. Nous étudierons successivement ces deux dernières espèces.

Les métaphases spermatogoniales de *D. palpata* montrent 30 chromosomes, dont la taille est dans l'ensemble plus petite que chez *linderi*. Cependant on est frappé par le fait que les punctiformes qui étaient assez nombreux dans l'espèce précédente, sont ici réduits à un seul élément (*fig.* A). Les métacentriques, souvent mal individualisés ne sont au plus qu'au nombre de quatre; quant aux autres autosomes, ce sont des acrocentriques plus ou moins allongés. Les chromosomes sexuels présentent une très grande similitude morphologique avec ceux de *linderi* : l'X est un grand métacentrique à bras légèrement inégaux, beaucoup plus grand que les autres éléments, et l'Y est représenté par l'unique punctiforme. Les métaphases des spermatocytes I permettent d'individualiser beaucoup mieux ces différents éléments, en particulier les hétérochromosomes. Sur les métaphases de profil (*fig.* B) on trouve de façon très générale deux grands anneaux et douze tétrades plus ou moins allongées.

Le complexe XY se présente sous la forme d'un bivalent formé d'un grand élément coudé, portant un petit punctiforme à l'extrémité de son bras le plus long. Cette observation permet d'éliminer l'hypothèse de l'existence d'un chromosome surnuméraire qu'on devrait retrouver isolé

dans les figures de méiose. De même, il n'est pas douteux que le grand élément représente bien l'X, car nous avons pu observer, dans les ovogonies de *D. linderi*, la présence de deux grands hétérochromosomes en tous points semblables à celui du mâle. Sur les figures de début d'anaphase, on peut même voir les deux éléments du bivalent sexuel complètement séparés.



D. palpata : A, métaphase spermatogoniale (*face*); B, H, métaphases spermatocytes I (*profil*); C, métaphases, spermatocytes II (*face*). *D. bolivari* : D, métaphase spermatogoniale (*face*); E, I, métaphases spermatocytes I (*profil*); F, métaphases, spermatocytes II (*face*). *D. linderi* : G, métaphase, spermatocyte I (*profil*).

Ainsi la première division de maturation donnera naissance à des spermatocytes II dont la garniture chromosomique est différente : les uns contenant l'X et les autres l'Y (*fig.* C); dans les deux cas, deux dyades autosomiques sont de taille légèrement supérieure aux autres.

Les métaphases spermatogoniales de *D. bolivari* ont un aspect beaucoup plus semblable à celles de *D. linderi* (*fig.* D). En effet, on y trouve les trois types d'éléments chromosomiques déjà reconnus : des métacentriques (six en général), des acrocentriques plus ou moins allongés et des punctiformes. Ces derniers sont en nombre impair et l'un d'eux représente l'Y, l'X étant du même type que dans les espèces précédentes, c'est-à-dire un grand métacentrique. Les métaphases des spermatocytes I (*fig.* E) montrent de façon constante 16 éléments : trois grands anneaux, provenant

des six métacentriques et 12 tétrades en forme de massue, plus ou moins étirées, correspondant soit aux acrocentriques, soit aux punctiformes. Enfin le complexe XY est tout à fait semblable à celui des autres espèces. De même, les spermatocytes II provenant de la première division de méiose appartiennent à deux types suivant qu'elles contiennent l'X ou l'Y, trois de leurs dyades autosomiques étant généralement un peu plus grandes que les autres (*fig.* F).

L'examen comparé des métaphases des spermatocytes I des trois espèces, *linderi*, *palpata* et *bolivari* (*fig.* G, H et I) schématise l'ensemble des observations rapportées ci-dessus :

1° Le mécanisme de la détermination du sexe dans le genre *Dolichopoda* est du type XY, le mâle étant hétérogamétique.

2° La forme et la taille des hétérochromosomes sont très semblables : X grand métacentique, Y punctiforme.

3° Le comportement des chromosomes sexuels est le même au moment de la méiose : il y a séparation de l'X et de l'Y à la première division, ce qui donne naissance à des spermatocytes II de deux types.

Les différents individus étudiés se sont révélés appartenir tous au type XY. Il semble donc que cette condition soit définitivement établie dans ce genre. Il s'agit probablement d'un néo-X et d'un néo-Y, mais l'extrême similitude des hétérochromosomes appartenant à ces trois espèces ne nous permet pas, pour le moment, de retracer le processus exact de cette évolution, comme cela a pu être fait chez certains Acridiens. L'étude du caryotype des autres espèces permettra peut-être de résoudre ce problème. Les autres genres de la famille des *Rhaphidophoridæ* ont un nombre de chromosomes plus élevé que les *Dolichopoda*; de plus, la présence d'un Y chez le mâle, condition inconnue dans le reste de cette famille, conduirait peut-être à en éloigner les Dolichopodes.

(*) Séance du 28 mars 1960.

(1) S. Makino, *An Atlas of the Chromosome Numbers in Animals*, Ames, 2e éd., 1951.
(2) S. P. Ray-Chandhuri et Guha, *Nature*, 169, 1952, p. 78-79.
(3) F. A. Saez, *Biologica*, 22, 1956, p. 27-30.
(4) S. Hughes-Schrader, *Chromosoma*, 10, 1959, p. 268-277.
(5) P. Saltet, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 851.

(*Laboratoire de Zoologie,*
Faculté des Sciences, Toulouse.)

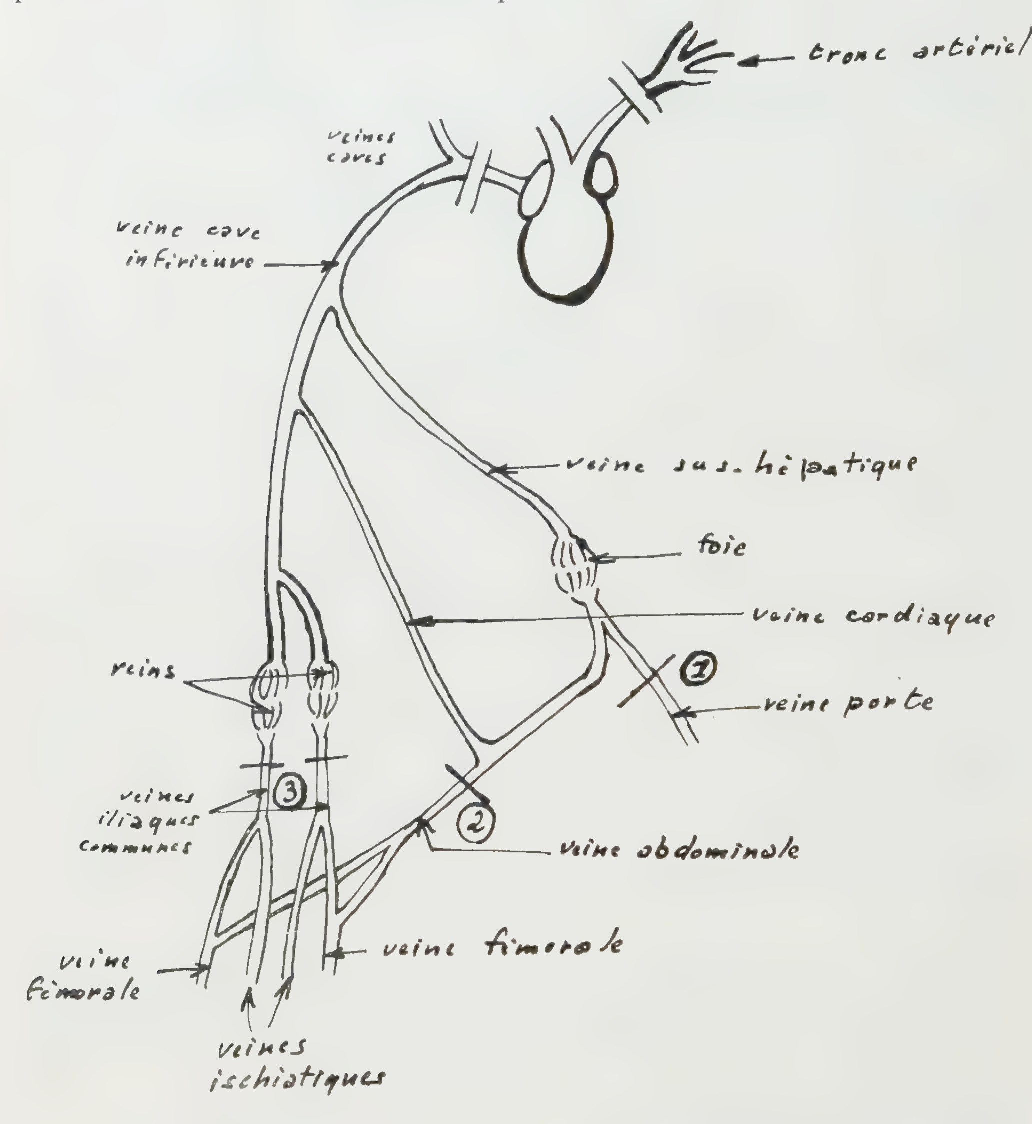
PHYSIOLOGIE. — *Écoulement prolongé du sang dans les capillaires après extirpation du cœur chez la Grenouille.* Note (*) de MM. **Boris Rybak** et **Raymond Macouin**, présentée par M. Léon Binet.

Chez la Grenouille aux centres nerveux détruits ou anesthésiée à l'uréthane (3 % en solution de Ringer), nous avons observé qu'après extirpation du cœur la circulation capillaire au niveau du mésentère intestinal et de la membrane inter-digitale des pattes postérieures se poursuit pendant plusieurs minutes, et généralement plus longtemps au niveau du pied, à la température du laboratoire.

Pour mettre clairement en évidence ce phénomène, qui n'a jamais été signalé à notre connaissance, il est nécessaire d'éviter toute hémorragie. D'ailleurs la durée de cette circulation sans cœur semble dépendre du volume de la masse sanguine. Cet écoulement sanguin prolongé n'est pas sensible à l'action de l'histamine à 20 μg/ml, de l'adrénaline à 10 μg/ml, de l'acétylcholine à 10 μg/ml et d'un curare (« Intocostrine ») à 10 μg/ml agissant localement, ce qui semble exclure l'intervention, *princeps* tout au moins, des contractions des capillaires sous l'influence des cellules de Rouget. On peut alors penser qu'une extravasion du sang au niveau des sections cardiaques est responsable de cet écoulement qui se fait dans le sens normal de la circulation sanguine; toutefois la ligature préalable de la vascularisation afférente et efférente au niveau cardiaque ne modifie en rien l'évolution du phénomène, de même que la cautérisation des cœurs lymphatiques postérieurs. Il devenait ainsi évident que cette circulation capillaire était plutôt la conséquence d'une aspiration que d'une poussée. Un organe particulièrement paraissait susceptible, de par sa structure lobulaire et sa riche vascularisation, de remplir le rôle d'éponge sanguine : le foie.

Effectivement la circulation capillaire au niveau intestinal est stoppée si, après ligatures artérielles et veineuses cardiaques et extirpation du cœur, la veine porte intestinale est ligaturée avant son embranchement avec la veine abdominale (*figure*, ligature 1). D'ailleurs la congestion hépatique qui se manifeste lorsque toute circulation sanguine a cessé spontanément — généralement 3 à 4 mn après extirpation du cœur — confirme le rôle du foie dans ce phénomène. Par contre, la circulation capillaire se poursuit au niveau du pied dans ces conditions; c'est donc qu'un autre organe est capable de piéger en quelque sorte le sang venant de cette région. Comme une partie du sang des membres postérieurs transite par les reins, l'autre allant au foie par la veine abdominale, le système rénal paraissait devoir supporter aussi la fonction de collecteur sanguin. Deux ligatures placées alors sur le système porte rénal (*figure*, ligatures 3) après que la veine abdominale ait été elle-même ligaturée sans

effet (*figure*, ligature 2) arrête toute circulation au niveau palmaire, l'observation se faisant généralement au niveau du quatrième doigt. Les reins jouent donc comme le foie le rôle d'organe de ponction sanguine. D'ailleurs toute ligature placée immédiatement en aval du foie ou des reins n'empêche pas l'écoulement sans cœur de se poursuivre.



Il faut souligner que dans quelques cas, après l'arrêt de la circulation capillaire au niveau du pied, celle-ci s'inverse, c'est-à-dire que les globules sont entraînés vers la zone artérielle par un courant de reflux qui ne peut s'expliquer que par un épanchement répartissant le reliquat de la masse sanguine dans l'ensemble de l'organisme. Par ailleurs, c'est seulement lorsque la circulation est stoppée au niveau intestinal par ligature que les mouvements péristaltiques font sentir leur effet en induisant un mouvement de va-et-vient de faible amplitude dans les capillaires mésentériques,

déplacements alternatifs qui ne ressemblent en rien à l'écoulement prolongé qui constitue l'événement essentiel lié à l'élimination du moteur cardiaque.

Ces expériences sont d'une autre nature que celles de Wertheimer et Combemale [1] sur l'absorption et le transport de substances introduites dans l'organisme de Grenouille sans circulation, mais elles en renouvellent, par là-même, l'intérêt.

Les reins et le foie peuvent donc collecter le sang et l'accumulation sanguine doit s'y manifester immédiatement après la mort.

(*) Séance du 28 mars 1960.

(1) E. Wertheimer et P. Combemale, *J. Physiol.*, 21, 1923, p. 283.

(*Zoophysiologie, Faculté des Sciences, Caen.*)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Réponses globales ou unitaires observées dans le Centre Médian du thalamus chez le Chat éveillé.* Note de Mme **Denise Albe-Fessard**, présentée par M. Robert Courrier.

Dans de précédentes recherches [1], [2], [3] sur l'activité évoquée dans le Centre Médian du thalamus (CM) par des stimulations somatiques, chez le Chat anesthésié au chloralose, nous avions en outre signalé que des réponses pouvaient également être obtenues, mais beaucoup moins amples, en l'absence d'anesthésie (animaux immobilisés au Flaxédil).

Il nous a paru nécessaire de revenir sur cette observation à la suite d'une étude analogue sur le noyau caudé [4] qui nous avait révélé la possibilité d'obtenir chez l'animal éveillé des réponses comparables à celles de l'animal chloralosé, à condition d'espacer largement les stimulations. Le travail présenté ici a porté sur douze chats immobilisés au Flaxédil après anesthésie opératoire à l'éther.

1. *Résultats obtenus à l'aide de macroélectrodes.* — La figure 1 montre qu'à condition d'être dans la région optimale (cote 0) et d'employer des rythmes très lents de stimulation, les réponses ont une amplitude notable, cependant plus faible que sous chloralose (environ 250 μV au lieu de 500 μV). Dans ces conditions nous avons, au moment où nous pénétrions dans la structure, obtenu des réponses d'amplitude notable (ordre

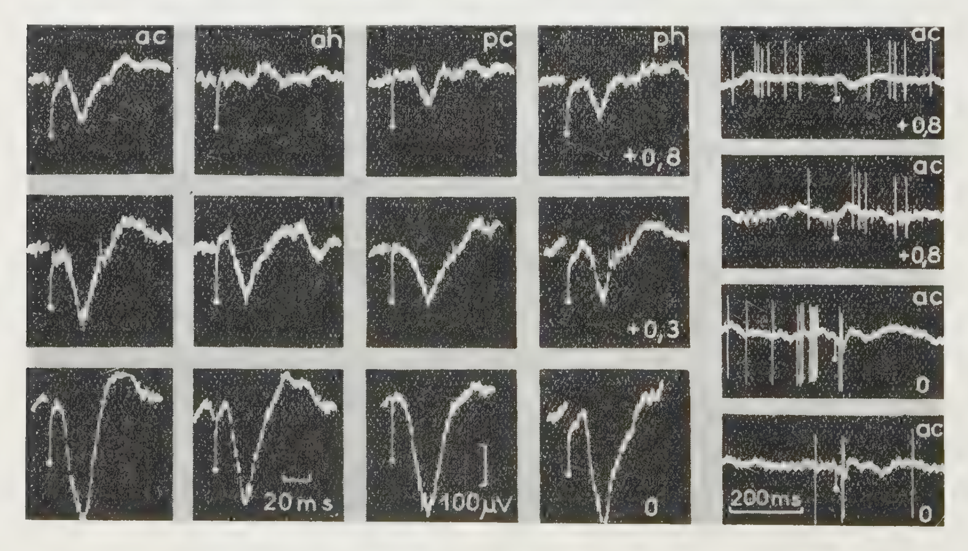


Fig. 1. — Réponses du CM (A 8; L 2, 5) observées en macrodérivation (12 clichés de gauche) et en microdérivation (4 clichés de droite) chez le même chat (éveillé, immobilisé au Flaxédil) et pour des profondeurs croissantes (*voir* chiffres en bas, à droite). Stimulation électrique homo- et contralatérale des membres antérieur (*ah-ac*) et postérieur (*ph-pc*). A la profondeur + 0,8, la réponse est minime (clichés de gauche) ou nulle (clichés de droite). Elle est maximale à la profondeur 0, et bien identifiable en microélectrodes en dépit de la complication introduite par l'activité spontanée.

de 250 μV), cependant plus faibles que celles observées sous chloralose (ordre de 500 μV) (*fig.* 1).

2. *Résultats obtenus à l'aide de microélectrodes.* — En règle générale, sous chloralose, une cellule du CM ne peut être reconnue que lorsqu'elle répond à un stimulus car elle n'a pas d'activité spontanée; la réponse est alors constituée d'une onde lente surmontée par un à trois influx ([2]), ([3]).

Chez le Chat non anesthésié, au contraire, comme on peut le voir dans les figures 1 et 2, les unités cellulaires montrent une activité spontanée permanente qu'on peut d'ailleurs observer dès la pénétration dans le

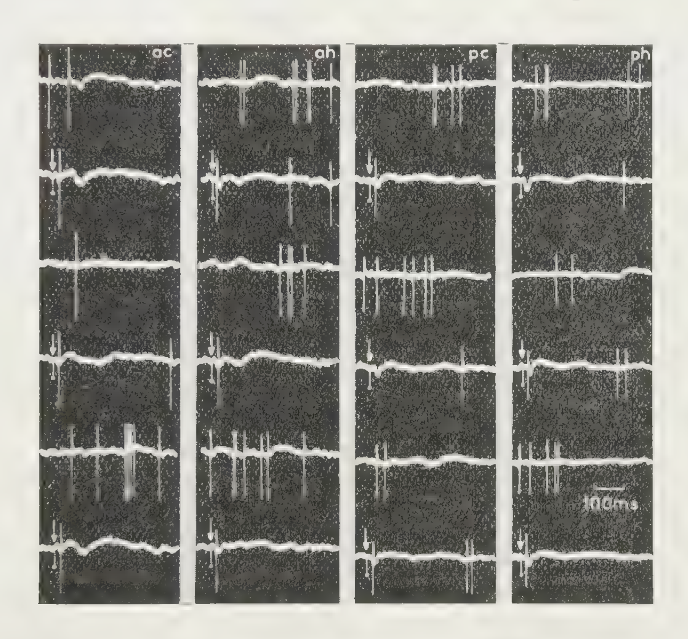


Fig. 2. — Brefs prélèvements de tranches d'activité spontanée d'une même unité du C. M. Une fois sur deux, toutes les 5 s (lignes 2, 4 et 6), une stimulation est introduite (*voir* flèche). Noter les réponses (petites déflexions positives surchargées de spikes, sauf dans deux cas) et la pause d'activité spontanée qui les suit.

thalamus. Mais ces unités ne présentent de réponse clairement identifiable (pour les zones explorées ici) que lorsque l'élément cellulaire appartient au CM (comparer les tracés de la cote 0,8 à ceux de la cote 0, *fig.* 1). La réponse dans ce cas est constituée par une déflexion positive de faible amplitude et de courte latence, surmontée le plus fréquemment d'un ou deux potentiels d'action. Une phase de silence (absence temporaire d'activité spontanée) suit généralement. La figure 2 illustre ces faits. Les figures 1 et 2 montrent en outre que les propriétés de convergence hétérotopique que nous avions mises en évidence dans le CM du Chat chloralosé ([1]), ([2]) existent aussi chez l'animal éveillé.

L'existence de réponses d'origine somatique est donc bien démontrée pour le CM de l'animal éveillé. Il resterait à expliquer pourquoi ces réponses sont réduites en amplitude (environ la moitié de celle observée sous chlo-

ralose) et pourquoi elles ne peuvent suivre un rythme pourtant encore lent de stimulation. Nous pensons ici que, comme pour le noyau caudé [*voir* discussion de ([4])] la fatigabilité apparente n'est pas due à une véritable période réfractaire, mais bien à l'effet, à la suite d'une stimulation somatique, d'une inhibition de longue durée qui aurait pour origine probable la mise en jeu réflexe de structures corticales (aires motrices, S 1, S 11) dont nous savons déjà qu'elles ont des relations étroites descendantes avec le CM ([5]). L'action du chloralose aurait pour principal effet en levant cette inhibition de permettre à un plus grand nombre de cellules du CM de répondre, ce qui accroîtrait statistiquement la réponse du noyau. Cependant le chloralose ne peut avoir uniquement cet effet électif de levée d'inhibition, car nous savons que les cellules du CM [comme celles du noyau caudé ([4])] ont leur activité spontanée fortement réduite ou abolie chez les chats qui ont reçu ce produit en injection. Le chloralose a probablement un effet hyperpolarisant membranaire qui ne permettrait aux cellules de fonctionner que lors de stimulations bien groupées. En effet, les réponses synaptiques des cellules d'un animal anesthésié avec ce produit sont toujours de plus grande amplitude que les réponses lentes normales (données obtenues par nous en microdérivation). On sait que cette caractéristique est justement celle que présentent les cellules hyperpolarisées. Cet effet pourrait être une autre raison de l'accroissement d'amplitude des réponses globales observées sous chloralose.

([1]) D. Albe-Fessard et A. Rougeul, *E. E. G. Clin. Neurophysiol.*, 10, 1958, p. 131-152.
([2]) D. Albe-Fessard, A. Rougeul et S. Tzouladze, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 573.
([3]) D. Albe-Fessard et L. Kruger, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 299.
([4]) D. Albe-Fessard, E. Oswaldo-Cruz et C. Rocha-Miranda, *E. E. G. Clin. Neurophysiol.*, 12, 1960 (sous presse).
([5]) D. Albe-Fessard et E. Gillett, *J. Physiol.*, Paris, 50, 1958, p. 108-111.

(*Centre d'Études de Physiologie nerveuse du C. N. R. S.*)

ENZYMOLOGIE. — *Groupes flaviniques des lacticodéshydrogénases de la levure.* Note (*) de MM. **Alain Baudras**, **Motohiro Iwatsubo** et Mme **Françoise Labeyrie**, présentée par M. Jacques Duclaux.

FAD, qui protège spécifiquement, à des concentrations très faibles, la D-lacticodéshydrogénase de la levure anaérobie vis-à-vis de certains inhibiteurs, serait la flavine spécifique de cette enzyme.

La L-lacticodéshydrogénase de la levure a été cristallisée par Appleby et Morton [1] qui ont montré que cette enzyme est une flavohémoprotéine dont la flavine est FMN (flavinemononucléotide). Ce résultat a été confirmé par Boeri et coll. [2]. On sait que la même levure cultivée en anaérobiose contient une autre lacticodéshydrogénase, mise en évidence par Slonimski et coll. [3], spécifique du D-lactate [4] et réactivable spécifiquement par le zinc après inactivation par un chélateur [5]. Cette enzyme a été étudiée aussi par Boeri et coll. [6] qui pensent que la flavine est FMN comme pour l'enzyme spécifique du L-lactate.

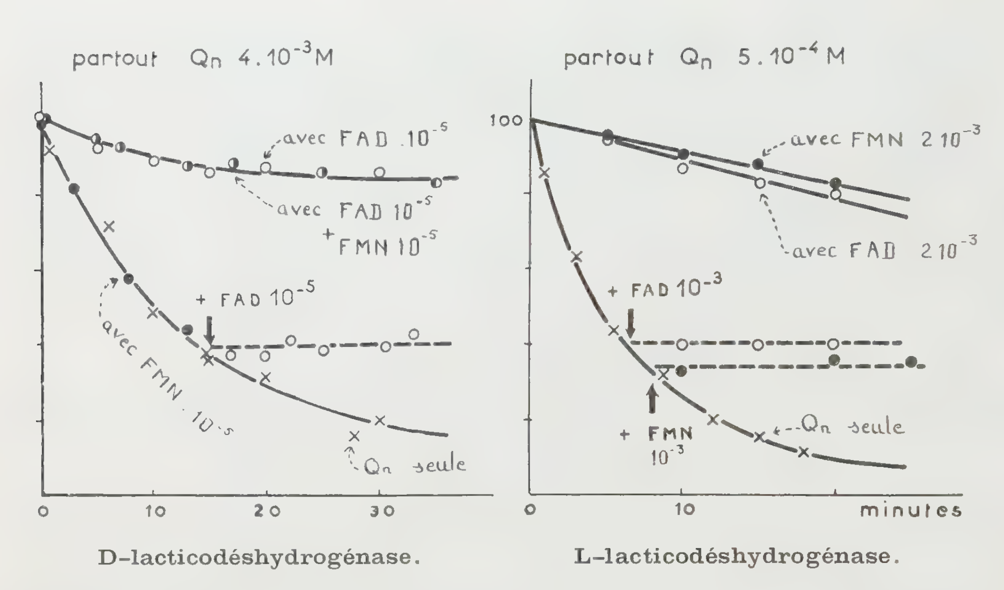
Nous donnons ici deux arguments qui laissent penser que la flavine spécifique de la D-lacticodéshydrogénase de la levure anaérobie, appelée dans les publications précédentes [3], [4], [7] « enzyme N » serait en réalité FAD (flavine-adénine-dinucléotide). Ces arguments sont d'ordre cinétique. La preuve analytique ne sera possible que lorsque l'enzyme sera obtenue sous une forme pure.

Le premier argument est que l'enzyme N, comme l'ont montré Slonimski et Tysarowski [3], [7] est activable par FAD, le gain d'activité variant de 0 à 800 % suivant les préparations, les fractions et l'histoire de celles-ci. La concentration de FAD nécessaire pour avoir l'activation maximale de quantités catalytiques d'enzyme est voisine de 3.10^{-5} M. L'activation est pratiquement immédiate. Le FMN et la riboflavine dans les mêmes conditions ne conduisent à aucune activation.

Le deuxième argument est apporté par les résultats d'expériences décrites ci-après concernant l'inactivation de la D-lacticodéshydrogénase par la quinacrine [9], réactif connu comme inhibiteur des flavoenzymes. On met en présence l'enzyme et la quinacrine 6.10^{-3} M en tampon phosphate 0,02 M, pH 7,2, et l'on ajoute, après une durée déterminée du *dl*-lactate et du 26-dichlorophénolindophénol aux concentrations finales $1,6.10^{-2}$ et 5.10^{-5} M respectivement pour mesurer l'activité résiduelle. Celle-ci diminue progressivement au cours de l'incubation du mélange enzyme-quinacrine. Si FAD 10^{-5} M est présent pendant l'incubation de ce mélange, l'enzyme perd peu d'activité. Si FAD est ajouté au mélange enzyme quinacrine après une inactivation notable, celle-ci cesse d'évoluer mais il n'y a pas de réactivation. Dans cette expérience, l'enzyme utilisée était peu

activable par FAD (6 % environ). Les témoins sans quinacrine ne perdent aucune activité. Le FAD 10^{-5} M protège donc l'enzyme N vis-à-vis de la quinacrine; le FMN et la riboflavine, à la même concentration, n'ont aucun effet protecteur. En outre, FMN ajouté en plus de FAD, à concentration équivalente, ne modifie nullement le pouvoir protecteur de celui-ci. On a vu d'autre part que le FMN 10^{-3} M inactive l'enzyme [8].

Inactivation par la quinacrine et protection par FAD ou FMN



D-lacticodéshydrogénase. **L-lacticodéshydrogénase.**

En ordonnées : activité résiduelle en pour-cent.
En abscisses : durée d'incubation du mélange enzyme + quinacrine, ± FMN, ± FAD.
Les concentrations indiquées concernent l'incubation.
On dilue 1/10e pour la mesure d'activité.
Courbes pointillées : FAD ou FMN à la concentration finale indiquée, ont été ajoutés au mélange enzyme-quinacrine seule au temps indiqué par la flèche.

Des expériences analogues ont été faites avec la L-lacticodéshydrogénase de la levure dont le groupe actif est FMN, d'après les déterminations analytiques [1], [2]. Cette enzyme est inactivée, elle aussi, par la quinacrine [2] de façon progressive. Les expériences ont été faites en présence d'EDTA [9] 10^{-3} M qui protège l'enzyme de l'inactivation spontanée [2]. Nous avons pu observer que FMN et FAD protègent tous deux l'enzyme vis-à-vis de la quinacrine. Ces deux flavines, à concentration équivalente, ont un pouvoir protecteur équivalent. De plus, cette protection n'est sensible que pour des concentrations très grandes de flavine. Ainsi, il faut que FAD ou FMN soit présent à des concentrations minimales de 2.10^{-3} M pour protéger environ 90 % de l'activité lorsque l'enzyme est incubée en présence de quinacrine 5.10^{-4} M. Il est même possible que la protection

ne soit qu'un artéfact dû à une réaction secondaire entre la quinacrine et les flavines.

En conclusion, en ce qui concerne la D-lacticodéshydrogénase de la levure anaérobie : *a*. la spécificité de l'action de FAD; *b*. la faible valeur des concentrations mises en jeu, montrent que l'action protectrice qu'exerce cette flavine vis-à-vis de l'inactivation par la quinacrine, est due au blocage par FAD fixé sur l'enzyme, du site accessible à la quinacrine. D'autres expériences ont montré que l'affinité de FAD pour le site impliqué dans la protection correspond à $K \leq 2.10^{-7}$ M [8]. Le fait que FMN ne modifie pas le pouvoir protecteur de FAD indique que FMN n'entre pas en compétition avec FAD pour ce site avec une affinité comparable à celle de FAD. Le FAD semble donc bien être la flavine spécifique de cette lacticodéshydrogénase.

En ce qui concerne la L-lacticodéshydrogénase, la protection exercée par les flavines vis-à-vis de la quinacrine, est caractérisée par : *a*. le manque de spécificité d'action de FMN; *b*. la grande valeur des concentrations de flavine mise en jeu pour obtenir une protection importante. Il est intéressant que FMN, quoiqu'identifié analytiquement comme étant la propre flavine de cette enzyme, n'ait pas d'action spécifique. Ceci pose les problèmes du mode de liaison flavine-apoenzyme et du mécanisme de l'inactivation par la quinacrine chez cette lacticodéshydrogénase.

(*) Séance du 28 mars 1960.

(1) C. A. Appleby et R. K. Morton, *Nature*, 173, 1954, p. 749.
(2) E. Boeri, E. Cutolo, M. Luzzati et L. Tosi, *Arch. Biochem. Biophys.*, 56, 1955, p. 487.
(3) P. P. Slonimski et W. Tysarowski, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1111.
(4) F. Labeyrie, L. Naslin et P. P. Slonimski, *Biochim. Biophys. Acta*, 34, 1959, p. 262.
(5) A. Curdel, L. Naslin et F. Labeyrie, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1959.
(6) E. Boeri, E. Cutolo et R. Saccomani, *Bull. Soc. Ital. Biol. Sperim.*, 34, 1958, p. 1887.
(7) P. P. Slonimski, W. Tysarowski et F. Labeyrie (sous presse).
(8) M. Iwatsubo (sous presse).

(9) Quinacrine (ou atebrine) : 3-chloro 7-méthoxy 9-(1-méthyl 4-diéthylaminobutylamino)-acridine, EDTA : sel disodique de l'acide éthylène diamine tétracétique.

(*Laboratoire de Biologie Phisico-chimique,*
Institut de Biologie Phisico-chimique, Paris).

ACOUSTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Dispositif électronique permettant de déterminer par lecture directe les caractéristiques techniques de la prothèse auditive à réaliser dans chaque cas particulier.* Note de MM. **Raymond Vilenski**, **Raymond Jouve** et **Daniel Maroger**, présentée par M. Robert Courrier.

Nous n'aurons en vue que les surdités non curables par les procédés thérapeutiques médicaux ou chirurgicaux.

Les sujets atteints de telles déficiences auditives sont très nombreux depuis le jeune enfant dont la surdité entrave l'apprentissage du langage jusqu'au vieillard atteint de presbyacousie.

L'expérience montre que, dans de nombreux cas, l'appareillage est soit impossible, soit non satisfaisant malgré les progrès actuels de la technique.

L'audiogramme tonal, couramment utilisé aujourd'hui en clinique, fournit au médecin spécialiste de précieux renseignements pour établir son diagnostic et arrêter sa thérapeutique. Il ne permet pas, cependant, d'établir les caractéristiques précises indispensables à la construction d'un appareil convenant à un cas particulier de surdité.

Le dispositif que nous présentons vient combler cette lacune en permettant, au médecin otologiste, de formuler la prescription d'une prothèse auditive, comme l'oculiste formule la prescription de verres correcteurs d'une amétropie.

Cet appareil rend possible, sur chaque bande de fréquences s'étendant des graves aux aigus, une amplification sélective, variable à volonté. Il en résulte une infinité de combinaisons — ou courbes de réponse — directement lisibles sur un cadran.

L'appareil expérimental est constitué d'un préamplificateur de microphone suivi d'un ensemble d'amplificateurs intermédiaires sélectifs, juxtaposés et mélangés dans l'amplificateur de sortie, de telle sorte que la modulation, prélevée aux bornes du casque, n'est autre qu'un mélange des différentes modulations et intensités délivrées par chaque amplificateur intermédiaire sélectif. Chacun de ces amplificateurs intermédiaires ne laisse passer qu'une bande plus ou moins étroite du spectre sonore dont il contrôle l'intensité. La courbe de chacun d'eux est en forme de cloche et le point milieu — le plus élevé en intensité — représente la fréquence choisie. Dans le cas présent les fréquences pivots sont : 75, 150, 300, 600, 1200, 2 400, 4 000, 6 000, 7 000, 8 000, 10 000 et 11 500 Hz.

Le montage adopté est dérivé du circuit réactif avec utilisation du double T dont la formule $f_0 = 1/4\pi RC$ permet le calcul de chaque amplificateur sélectif.

Les caractéristiques importantes de ce dispositif sont :

a. Distorsion harmonique extrêmement faible;

b. Bruit de fond pratiquement inexistant.

L'expérience nous a montré :

1° *La possibilité de la correction prothétique d'un grand nombre de surdités non appareillables et, notamment, de surdités profondes.*

2° *La disparition fréquente des bruits subjectifs* (*bourdonnements*).

(*Institution nationale des Sourds-Muets de Paris.*)

BIOLOGIE. — *Action de la présence des grains de haricot sur l'ovogénèse d'*Acanthoscelides obtectus *Say (Coléoptère, Bruchidæ).* Note (*) de M. **Vincent Labeyrie**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

En l'absence de grains de haricot, la ponte des huit premiers jours de la vie imaginale est considérablement réduite chez *Acanthoscelides obtectus* Say ([1]).

L'étude des ovaires nous a permis de suivre l'évolution de l'ovogenèse chez les femelles disposant ou non de grains.

L'expérience a été effectuée dans les conditions déjà utilisées précédemment ([1]). Afin de réduire au minimum les erreurs dues à des critères subjectifs d'appréciation, les ovaires ont été caractérisés par différents éléments quantitatifs (nombre d'œufs contenus dans les oviductes, nombre d'œufs mûrs chorionés présents dans les ovarioles, nombre d'ovocytes en cours de vitellogenèse, nombre d'ovocytes différenciés à un stade antérieur, nombre d'éléments en voie de résorption) suivant une technique employée dans l'étude d'un *Ichneumonidæ* ([2]).

La première comparaison a porté sur l'état des ovaires des femelles des deux lots (avec et sans grains) avant toute émission d'œufs. La ponte étant négligeable le premier jour chez les femelles pourvues de grains, l'examen a été effectué au début du deuxième jour.

Ovaires au début du deuxième jour.

	Nombre d'observations.	Œufs pondus.	Mûrs dans oviductes.	Mûrs dans ovarioles.	En vitellogénèse.	A un stade antérieur.	Total des éléments différenciés.
Avec grains...	16	2,18	4,93	4,06	10,68	18,37	41,37
Sans grains...	11	0,36	4,09	1,90	6,54	19,72	32,63

La comparaison de *l'ensemble* des éléments différenciés montre une différence ($d = 8{,}73$) significative à 4 % ($t = 2{,}15$) à l'avantage des femelles pourvues de grains. Par contre, la différence ($d = 2{,}67$) entre les œufs ayant *quitté* les ovarioles (œufs émis + œufs stockés dans les oviductes) n'est pas significative ($t = 1{,}1$).

Mais le nombre d'éléments évolués (œufs chorionnés et ovocytes en vitellogenèse) *contenus* dans les ovarioles est plus élevée ($d = 6{,}19$) en présence de grains, la différence est significative à plus de 1 % ($t = 3{,}85$). Enfin il n'y a pas de différence significative ($t < 1$) entre les ovocytes n'ayant apparemment pas commencé leur vitellogenèse.

En l'absence d'émission d'œufs appréciable pendant le premier jour, les conditions auxquelles sont soumis les deux lots différent uniquement par la présence ou l'absence de grains. On peut donc admettre que la présence

des grains a agi sur l'activité ovarienne proprement dite, sans qu'une action stimulatrice provoquée par l'émission des œufs ait été nécessaire.

Nous pouvons supposer que l'action stimulatrice des grains s'est exercée de la façon suivante. Les ovocytes en cours d'évolution au moment de l'émergence des adultes ont continué leur évolution au même rythme dans les deux lots, d'où l'absence de différence significative dans les nombres d'œufs ayant quitté les ovarioles. Par contre, l'évolution des ovocytes suivants a été stimulée par la présence de grains, d'où l'augmentation considérable du nombre d'œufs mûrs et d'ovocytes en vitellogenèse. La présence de grains provoque aussi une légère accélération du rythme de différenciation des ovocytes puisque le nombre total d'éléments différenciés est significativement supérieur.

Pour compléter ces renseignements, nous avons procédé le huitième jour à l'examen des ovaires des femelles privées de grains.

Nombre d'observations.	Œufs pondus.	Mûrs dans oviductes.	Mûrs dans ovarioles.	En résorption.	En vitellogénèse.	A un stade antérieur.	Total des éléments différenciés.
11.....	6,18	27,36	0,09	1,45	13,18	19	67,18

Le premier caractère remarquable est *l'absence* d'œufs mûrs dans les ovarioles.

De plus, contrairement à ce qui se produit chez *Diadromus pulchellus* WSM., Hyménoptère *Ichneumonidæ* aux ovaires méroïstiques polytrophiques dont les œufs mûrs sont seuls résorbés [3], chez *A. obtectus*, aux ovaires panoïstiques [1] seuls les ovocytes en cours d'évolution subissent une résorption.

Enfin le nombre d'œufs émis ou contenus dans les oviductes est considérablement plus faible ($d = 31{,}15$) que celui émis pendant la même période par les femelles pourvues en grains ($t = 4{,}38$).

Si l'on compare les renseignements fournis par ces dissections à la fécondité des femelles, on constate qu'il n'y a pas de différence ($d = 10{,}26$) significative ($t = 1{,}3$) entre le nombre total d'éléments différenciés et la ponte *totale* des femelles *pourvues* en grains. Par contre, il en est tout autrement si la comparaison est effectuée avec la ponte *totale* des femelles *privées* de grains les huit premiers jours. La différence ($d = 10{,}18$) est alors significative à 5 % ($t = 1{,}95$) pour 69 degrés de liberté.

Ce nouvel examen confirme et précise certains faits observés le deuxième jour.

L'absence de grains entraîne la diminution du nombre d'œufs ayant quitté les ovarioles ce qui précise le rôle accélérateur joué par la stimulation provoquée par la présence de grains. Par contre, la diminution observée le deuxième jour dans le nombre total d'ovocytes différenciés n'était due qu'à un retard dans la différenciation provoquée par l'absence de grains, puisque le nombre d'éléments différenciés observés le huitième

jour correspond au nombre *total* d'œufs pondus au cours de toute leur vie par les femelles *pourvues* en grains depuis leur apparition.

Ceci laisse supposer que très peu d'ovocytes ont été totalement résorbés, c'est-à-dire que la résorption a commencé depuis peu. On peut donc concevoir que l'absence d'œufs mûrs dans les ovarioles et la désorganisation caractérisée de certains ovocytes en vitellogenèse observée le huitième jour sont dues à l'action inhibitrice provoquée par la réplétion des oviductes. Schneider ([5]) a observé un phénomène analogue chez l'Hyménoptère Chalcidien *Brachymeria euploeæ* Wetw.

Ainsi les grains n'interviennent donc pas exclusivement comme stimulus provoquant l'émission des œufs, mais leur présence accélère le développement des ovocytes. L'action stimulatrice des perceptions sensorielles liées à la présence de l'hôte n'est donc pas un phénomène propre aux Hyménoptères parasites ([2]) mais se retrouve aussi chez un Insecte phytophage tel qu'*Acanthoscelides obtectus* Say.

Il semble donc nécessaire de considérer l'action stimulatrice de l'hôte sur l'ovogenèse comme un phénomène commun à de nombreux Insectes, cette action plus ou moins importante pouvant être masquée par d'autres facteurs chez de nombreuses espèces.

Parallèlement à cet aspect général de l'action stimulatrice de l'hôte nous voyons que les processus de résorption varient profondément chez les Insectes, en particulier lorsque les types ovariens sont différents.

(*) Séance du 28 mars 1960.

([1]) V. Labeyrie, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 615.
([2]) V. Labeyrie, *Entomophaga*, Mémoire 1, 1960, 193 pages.
([3]) V. Labeyrie, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2115.
([4]) J. Mulnard, *Arch. Biol.*, 60, 1954, p. 261-314.
([5]) F. Schneider, *Z. Ang. Ent.*, 28, 1941, p. 211-228.

(*I. N. R. A., Laboratoire d'Éthologie, Bures-sur-Yvette.*)

BIOLOGIE. — *De l'influence du nombre des Abeilles encagées sur la formation des œufs dans les ovaires de l'ouvrière.* Note (*) de Mlle **Janine Pain**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le nombre d'Abeilles vivant dans les cagettes d'élevage agit non seulement sur la durée de vie des Insectes [1] mais aussi sur la formation de leurs œufs dans les ovaires.

Hess [2] a signalé la première que chez les ouvrières tenues isolées, les ovaires restent atrophiés après une à deux semaines d'orphelinage. Cependant, un travail plus récent de Voogd [3] ne confirme pas les résultats de Hess. D'autre part, nous avions admis [4] que les ovaires des ouvrières ne peuvent se développer dans les groupes inférieurs à 10.

Par l'amélioration des techniques de nourrissement, nous avons forcé l'Abeille à consommer davantage de nourriture pollinique. Nous avons réussi alors à conserver vivantes pendant un temps d'observation suffisant des Abeilles isolées ou groupées par deux ou par trois.

Il était intéressant d'observer si, dans ces conditions *l'apparition du premier œuf dans les ovaires* des ouvrières subit un retard par rapport aux ovaires des Abeilles appartenant à des populations plus importantes.

Au début de l'expérience, les Abeilles étaient âgées d'un jour. Les dissections ont été effectuées à intervalles réguliers, toutes les 24 h, pour tous les groupes.

Résultats obtenus avec les Abeilles isolées. — Ce n'est qu'à partir du 15e jour de nourrissement au pollen qu'on a trouvé des Abeilles aux ovaires contenant un ou plusieurs œufs. Mais du 15e au 19e jour de nourrissement, les Abeilles ne contiennent des œufs dans leurs ovaires que dans 50 % des cas observés. Nous n'avons pas obtenu, pour le moment, de survies supérieures à 19 jours. Ces résultats mettent en évidence l'existence de variations individuelles importantes chez l'Abeille maintenue isolée.

Résultats obtenus sur les paires d'Abeilles. — Dans ce cas, c'est dès le 6e jour de nourrissement au pollen que le 1er œuf apparaît chez les Abeilles réunies par groupes de deux. Du 7e au 11e jour de nourrissement, dans 12 % des groupes, les ovaires des deux Abeilles contiennent un ou plusieurs œufs. Dans 88 % : une Abeille sur deux a des ovaires avec des œufs; soit au total 56 % d'Abeilles aux ovaires développés. Plus tard, du 12e au 19e jour, dans 47 % des groupes, deux Abeilles sur deux ont des ovaires avec un ou plusieurs œufs. Dans 47 % : une Abeille sur deux. Dans les 6 % des groupes restants, les deux Abeilles ont des ovaires immatures. On a donc au total : 70 % d'Abeilles aux ovaires développés dans l'ensemble de la population, âgée de 12 à 19 jours.

Les variations individuelles signalées plus haut chez les sujets isolés semblent disparaître ici avec le temps dans les groupes de deux.

La date de l'apparition du premier œuf dans ce groupe est avancée de 8 jours comparée à celle observée chez les Abeilles isolées.

Résultats obtenus avec les groupes de trois Abeilles. — Le premier œuf apparaît encore ici le 6e jour. Du 7e au 11e jour, dans 50 % des groupes, deux Abeilles sur trois ont des œufs dans leurs ovaires. Dans 50 % : une abeille sur trois; soit au total 49 % d'abeilles aux ovaires développés. Du 12e au 19e jour, dans 57 % des groupes : trois Abeilles sur trois ont des œufs. Dans 43 % : deux abeilles sur trois; soit au total : 85 % d'Abeilles avec des ovaires développés.

Résultats obtenus avec les groupes de 50 *et* 100 *abeilles.* — Pour les groupes d'abeilles égaux ou supérieurs à 50, il ne nous a pas été possible de disséquer la totalité de la population. Nous avons considéré que les ovaires des Abeilles de la population ont réagi à la nourriture pollinique lorsque, sur un échantillon de 15 abeilles, plus de 5, contiennent un ou plusieurs œufs dans leurs ovaires. Ceci peut être observé, dès le 5e jour de nourrissement, aussi bien dans les groupes de 50 que dans les groupes de 100.

Le processus d'apparition du 1er œuf dans les ovaires des jeunes Abeilles ne survient pas plus rapidement dans les groupes de 100 que dans ceux de 50.

En résumé, on note les faits suivants :

1° Une date d'apparition du premier œuf beaucoup plus précoce dans les groupes de deux et de trois que chez les isolées (le 6e jour, au lieu du 15e).

2° Le pourcentage global des ovaires développés atteint 70 % dans les groupes de deux vers le 15e jour contre 50 % chez les isolés. Dans les groupes de trois, il s'élève à cette date à 85 % (tests *t* significatifs). Par contre, les nombres ne sont pas significatifs entre les groupes de deux et ceux de trois, du 7e au 11e et du 12e au 19e jour de nourrissement.

D'autre part, il semble apparaître dans les groupes de deux, une « sorte de dominance » d'une abeille sur l'autre dans 88 % des groupes, tout au moins au début de la période de nourrissement. Les faits sont analogues quoique plus difficiles à interpréter dans les groupes de trois. Pour le moment, on ne peut pas dire, si elle n'est pas en relation avec les variations individuelles signalées plus haut.

Des résultats obtenus, nous ne pouvons pas affirmer pour le moment si l'accélération de la formation des œufs dans les ovaires des ouvrières groupées est due à un effet de groupe, tel que l'entend Grassé ([5]).

La stimulation de l'ovaire, tout comme l'augmentation de la durée de vie de l'ouvrière ([6]), dépend probablement des échanges de nourriture continuels qui se font entre Abeilles. Il suffirait que s'établissent de tels échanges entre deux sujets pour qu'apparaisse déjà une « rumination à caractère social ». Cependant, au cours de ces échanges, les antennes sont très actives. Des Abeilles séparées par un grillage ([7]) échangent de la nourriture à condition qu'elles puissent se toucher les antennes.

Nous ne sommes donc pas loin de penser qu'il s'agit, dans nos expériences, d'un véritable effet de groupe.

(*) Séance du 28 mars 1960.
(1) P.-P. GRASSÉ et R. CHAUVIN, *Rev. Scient.*, 182, 1944, p. 461-464.
(2) G. HESS, *Schweiz. Bienenzeit.*, 2, n° 1, 1942, p. 33-107.
(3) C. VOOGD, *Z. vergl. Physiol.*, Bd. 41, 1959, p. 557-582.
(4) J. PAIN, *Ins. Soc.*, 1, n° 1, 1954, p. 59-69.
(5) P.-P. GRASSÉ, *J. Psychol. norm. et path.*, 1958, p. 9-148.
(6) R. CHAUVIN, *Physiol. comp. et œcol.*, 1, 1952, p. 1-7.
(7) J. B. FREE et C. G. BUTLER, *Bee world*, 2, 1958, p. 40.

(*Station de Recherches apicoles, I. N. R. A.,*
Bures-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

BIOCHIMIE. — *Synthèse de la diiodo-3.5 L-thyronine marquée au tritium en 2′ ou 6′ et de ses dérivés hormonaux.* Note de MM. **Raymond Michel, Roger Truchot, Henri Tron-Loisel** et **Bernard Poillot**, présentée par M. Robert Courrier.

La synthèse de la diiodo-3.5 L-thyronine marquée au tritium sur le cycle phénolique et douée d'activité spécifique élevée a été réalisée. Par ioduration ménagée, ce produit conduit à la triiodo-3.5.3′ L-thyronine et à la L-thyronine tritiées.

La préparation de la diiodo-3.5 thyronine tritiée qui a été signalée [1] conduit à un racémique d'activité spécifique faible et dont le radioélément est fixé sur la chaîne latérale; aussi ce produit ne peut-il avoir que des utilisations biologiques limitées. Notre travail a pour but, d'une part, de réaliser la synthèse de la diiodo-3.5 L-thyronine (T_2) marquée au tritium (^3H) sur le cycle phénolique, en 2′ ou 6′, dont l'activité spécifique moléculaire peut atteindre un atome de tritium et, d'autre part, la préparation de triiodo-3.5.3′ L-thyronine et de L-thyroxine radioactives en vue de recherches biologiques.

La synthèse de T_2 comporte quatre étapes : le iodo-3 anisole est réduit catalytiquement par de l'hydrogène tritié en anisole marqué en méta. Celui-ci est converti en bromure de *p-p′*-dianisyliodonium (DAI) [2]. La condensation de ce dernier avec la N-acétyldiiodo-3.5 L-tyrosine éthylester [3] donne naissance à la O-méthyl N-acétyldiiodo-3.5 L-thyronine éthylester (DIM) radioactive laquelle par hydrolyse est transformée en T_2 marquée par ^3H en 2′ ou 6′.

1. *Préparation de l'anisole marqué par* ^3H. — 188 mg d'iodo-3 anisole sont mis en suspension dans 0,4 ml NaOH 2,5 N et 75 mg de nickel de Raney [4]. La désioduration catalytique est opérée dans un appareil à microhydrogénation [5] dérivé de celui de Williams et Ronzio [6] et permettant d'introduire un volume de l'ordre de 10 ml de gaz. L'opération est conduite pendant 48 h sous agitation continue; la quantité d'hydrogène tritiée fixée correspond alors à 95 % de la théorie. Les produits de la réaction sont transférés sans perte dans un petit tube, puis centrifugés. La couche aqueuse inférieure recueillie permet le dosage des iodures [7] lequel renseigne sur le rendement de la déshalogénation qui dépasse 90 %. Aprés lavage à l'eau, le liquide résiduel est prélevé quantitativement; sa radioactivité, mesurée au scintillateur liquide Packard, correspond à celle due au remplacement de l'iode par le gaz tritié. L'identité de l'anisole a été confirmée par son spectre dans l'ultraviolet, l'absorption d'une solution molaire dans l'alcool à 95° sous 1 cm est de 7 830 pour $\lambda = 2\,725$ Å. Rdt 74 %.

2. *Préparation du DAI marqué par* ^3H. — Un mélange de 62,5 mg d'anisole tritié et de 62,5 mg d'anhydride acétique est ajouté lentement

à une solution refroidie renfermant 26,2 mg de KIO_3 dans 0,25 ml d'acide acétique pur et 10 µl SO_4H_2 concentré ($d = 1,82$). Après agitation énergique durant 24 h à 15° C, on ajoute 100 mg de glace pilée, puis après refroidissement on extrait le mélange, en trois fois, par 0,4 ml de tétrachlorure de carbone. La solution aqueuse est amenée à pH 4,5 par NaOH 10 N du bromure de sodium en solution saturée entraîne la formation d'un précipité, lequel est isolé par centrifugation, lavé par 1 ml d'eau distillée glacée. Après séchage sous vide phosphorique, on obtient 16,5 mg d'un produit chamois. L'analyse spectrophotométrique dans l'ultraviolet sur une partie aliquote montre qu'il s'agit du bromure de *p*-*p'*-dianisyliodonium, trouvé $\varepsilon = 12\,200$, théoriquement $\varepsilon = 11\,900$ à $\lambda = 2\,535$ Å sous 1 cm. L'activité spécifique est en accord avec celle de l'anisole marqué par ^3H utilisé comme produit de départ.

3. *Préparation du DIM marqué par* ^3H. — Dans un microtube, on mélange 14,1 mg du produit précédent, 8,2 mg de N-acétyldiiodo-3.5 L-tyrosine éthylester, en présence de cuivre et 0,20 ml de méthanol absolu contenant 1,5 % de triéthylamine. On agite pendant 24 h à température ordinaire. Après centrifugation, la solution méthanolique est évaporée, on reprend le résidu par 0,5 ml de chloroforme, lequel est lavé successivement par HCl N, eau, NaOH N et eau. La couche chloroformique est séchée sur Na_2SO_4 sec.

Une partie aliquote est utilisée pour l'analyse chromatographique dans du *n*-butanol saturé par NH_4OH 2N comme solvant. Après révélation au sulfate cérique, on observe la présence d'une tache de R_f 0,91 correspondant à celui du DIM de référence. Le produit sec obtenu après évaporation du chloroforme est lavé par 0,2 ml d'éther de pétrole, ce qui permet d'éliminer le *p*-diméthoxybenzène qui constitue près de 30 % du résidu. On contrôle par chromatographie et spectrophotométrie que la substance restante est identique au DIM pur; par ailleurs son activité spécifique en ^3H correspond à la valeur calculée sur la base de celle de l'iodonium de départ. Rdt 19 %.

4. *Préparation de* T_2 *et de ses dérivés hormonaux marqués par* ^3H. — L'hydrolyse du résidu sec précédent est réalisée par un mélange d'IH et de CH_3COOH selon des modalités antérieurement décrites ([8]). Un chromatogramme en *n*-butanol ammoniacal effectué sur une partie aliquote de l'hydrolysat montre la présence d'une tache radioactive, révélable à la ninhydrine et au réactif de Pauly, de R_f 0,66 identique à celui de la T_2 de référence.

Un chromatogramme préparatif est effectué et la bande de T_2 radioactive éluée par du *n*-butanol saturé d'eau. Après évaporation du solvant, la triiodo-3.5.3' L-thyronine et le L-thyroxine sont préparés par action en milieu ammoniacal d'une solution iodo-iodurée, suivie de leur séparation par chromatographie sur papier. Le marquage par ^3H a lieu sur le cycle phénolique sur une position bien définie en 2' ou 6'.

Conclusion. — Quatre préparations ont été effectuées. La comparaison des activités spécifiques moléculaires de l'anisole et de la T_2 sont identiques en sorte qu'on peut éliminer l'interférence de toute réaction d'échange. En utilisant ^3H dilué par de l'hydrogène renfermant 57 mC/ml de gaz à la pression atmosphérique, T_2 possède une activité spécifique de 1,2 μC/μg, celle-ci est près de 50 fois plus élevée avec ^3H à 97 % de pureté. Par ailleurs, la condensation [8] et l'hydrolyse [9] n'entraînant pas de racémisation la diiodo-3.5 thyronine obtenue appartient à la série naturelle.

(1) J. Nunez et Cl. Jacquemin, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 138.
(2) F. M. Beringer, M. Drexler, E. M. Gindler et C. L. Lumpkin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2705.
(3) G. Hillmann, *Zeitschrift für Naturforschung*, 11, 1956, p. 419.
(4) M. Delépine et A. Horeau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1937, p. 33.
(5) Cet appareil a été mis à notre disposition par les Laboratoires Uclaf.
(6) D. L. Williams et A. R. Ronzio, *U. S. Atomic Comm.*, Report A. E. C. U. 2126.
(7) T. Leipert, *Mikrochem. Pregls Fetschrift*, 1929, p. 266.
(8) J. Roche, R. Michel et J. Tata, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 34, 1952, p. 466.
(9) J. R. Chalmers, G. T. Dickson, J. Elks et B. A. Hems, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 3424.

(*Laboratoire de Chimie pharmaceutique,*
(École de Médecine et de Pharmacie, Dijon.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur les acides gras des lipides de* Escherichia coli. *Existence d'un acide $C_{17}H_{32}O_2$ contenant un cycle propanique.* Note de

Mlle **Simone Dauchy** et **Jean Asselineau**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Nous avons mis en évidence dans les lipides d'une souche de *E. coli* les acides laurique, myristique, palmitique, stéarique, octadécénoïque(s), et un acide $C_{17}H_{32}O_2$ contenant un cycle propanique.

La recherche des stérols dans l'insaponifiable de lipides bactériens a conduit l'un de nous [1] à s'intéresser aux lipides de *Escherichia coli*. Une récente publication [2] nous oblige à exposer les résultats que nous avons obtenus au cours de l'étude des acides gras présents dans cette espèce bactérienne.

La saponification de 20 g de lipides libres totaux [provenant d'une souche de *E. coli* [3] cultivée sur un milieu synthétique à base de glucose et de sels minéraux] nous a fourni 11 g de fraction acide, dont 1,5 g d'acide palmitique isolé d'une partie émulsionnée.

La recristallisation d'une fraction provenant d'une émulsion nous a fourni de l'acide palmitique, F 60-61° [analyse : $C_{16}H_{32}O_2$, calculé %, C 74,94; H 12,58; P. M. 256; trouvé %, C 75,10; H 12,43; P. M. (titrage) 265], dont l'homogénéité a été vérifiée par chromatographie en phase gazeuse de son ester méthylique.

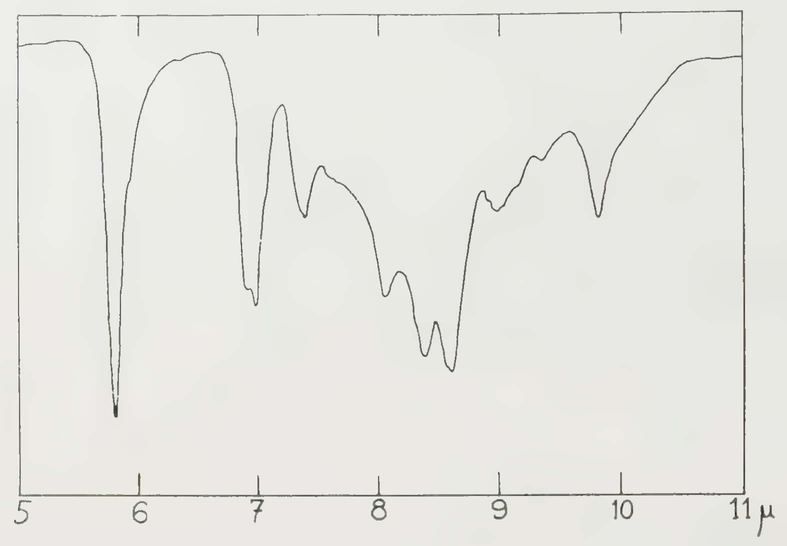
Les acides ont été méthylés par le diazométhane, et les esters méthyliques chromatographiés sur alumine. La majeure partie du produit est rapidement éluée de la colonne : elle consiste en un mélange d'esters d'acides gras, sans pouvoir rotatoire appréciable, ni absorption ultraviolette caractéristique. Aucun ester hydroxylé n'a été observé, du moins en proportion notable : l'élution par le benzène contenant 50 % d'éther fournit une huile rouge (96 mg) dont le spectre d'absorption infrarouge ne montre aucune bande vers 14 μ (ce qui exclut la présence de composés à longue chaîne).

La distillation du mélange d'esters méthyliques montre l'absence d'acides supérieurs à C_{20}. La chromatographie en phase gazeuse (sur célite imprégnée de silicone) met en évidence des esters d'acides à chaîne normale en C_{12}, C_{14}, C_{16} et C_{18}; les acides en C_{16} sont en quantité nettement prépondérante. En outre, nous avons observé sur le chromatogramme un pic correspondant à l'ester d'un acide dont le temps de rétention est légèrement inférieur à celui de l'ester méthylique de l'acide *n*-heptadécanoïque. Après traitement par le brome, les mêmes pics sont retrouvés, avec une intensité un peu inférieure pour le pic correspondant aux acides en C_{16}.

Ces résultats démontrent la présence d'*acides laurique*, *myristique*, *palmitique* et *stéarique*, d'acide(s) hexadécénoïque(s) et d'un acide en C_{17} à chaîne ramifiée et apparemment saturé.

La fraction de distillation contenant les esters d'acides de C_{16} à C_{18} (1,2 g) a été traitée par l'urée selon E. V. Truter ([4]). Nous avons ainsi obtenu : une fraction cristallisée (0,98 g) provenant des cristaux d'inclusion avec l'urée (constituée principalement par du palmitate de méthyle, accompagné d'un peu de stéarate), et une fraction restant liquide à 0° (0,25 g), qui n'a pas été incluse dans les cristaux d'urée.

La chromatographie en phase gazeuse de la fraction liquide montre qu'elle est constituée par l'ester d'un acide en C_{17} à chaîne ramifiée, accompagnée d'une très faible quantité d'ester d'acide en C_{16}. Après traitement



Spectre infrarouge de l'ester d'acide $C_{17}H_{32}O_2$ à cycle propanique.

de cette fraction par le brome, le chromatogramme en phase gazeuse ne présente plus qu'un seul pic, correspondant à l'ester d'acide en C_{17}. Ceci confirme la présence d'acide hexadécénoïque, vraisemblablement *cis* pour expliquer son facile isolement par la méthode à l'urée.

La composition centésimale de l'ester méthylique d'acide en C_{17} est en accord avec la formule $C_{18}H_{34}O_2$ (calculé %, C 76,54; H 12,13; trouvé %, C 76,24; H 12,22). Son spectre infrarouge (*fig.*) montre une bande à 9,8 μ pouvant correspondre à un cycle propanique [*voir* ([5])]. Cet ester a été hydrogéné catalytiquement en présence de platine dans l'acide acétique : l'ester hydrogéné, chromatographié en phase gazeuse, montre deux pics correspondant (par ordre d'élution) à des esters d'acide en C_{17} à chaîne ramifiée (dont le temps de rétention est plus faible que celui de l'ester initial) et d'acide *n*-heptadécanoïque. Ceci démontre la présence d'un cycle propanique [*voir* ([5])] dans l'ester de l'acide en C_{17}.

Les résultats que nous avons obtenus sont en accord avec les données de la littérature. C'est ainsi que Niemann et ses collaborateurs ([6]) ont identifié dans les produits d'hydrolyse d'un lipopolysaccharide isolé de

E. coli les acides laurique, myristique, palmitique et β-hydroxymyristique.

Les travaux de Hofmann [5], [7] ont montré la présence dans les lipides de *Lactobacillus arabinosus*, *L. casei*, *L. delbruckii* et *Agrobacterium tumefaciens* d'un acide cyclopropanique $C_{19}H_{36}O_2$, l'acide lactobacillique (acide méthylène-11.12 octadécanoïque). Cet acide, ajouté au milieu de culture, réduit fortement les besoins en biotine de ces lactobacilles. O'Leary [2] a montré l'existence chez *E. coli* d'un acide gras qui réduit, à un degré plus faible, les besoins en biotine. Il est probable que l'acide cyclopropanique $C_{17}H_{32}O_2$ que nous avons mis en évidence est responsable de cette activité.

Il résulte des travaux de Hofmann [8] et de O'Leary [9] que l'acide lactobacillique se forme *in vivo* à partir d'acide *cis*-vaccénique. L'acide hexadécénoïque que nous avons mis en évidence est le précurseur probable de l'acide cyclopropanique $C_{17}H_{32}O_2$ [10].

(1) S. Dauchy et F. Kayser, *Bull. Soc. chim. biol.*, 40, 1958, p. 1533.

(2) W. M. O'Leary, *J. Bacteriol.*, 78, 1959, p. 709.

(3) Souche J_3 de la Collection du Laboratoire de Microbiologie de la Faculté de Pharmacie de Nancy.

(4) E. V. Truter, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 2416.

(5) K. Hofmann, R. A. Lucas et S. M. Sax, *J. Biol. Chem.*, 195, 1952, p. 473; 205, 1953, p. 55.

(6) M. Ikawa, J. B. Koepfli, S. G. Mudd et C. Niemann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1035.

(7) K. Hofmann et F. Tausig, *J. Biol. Chem.*, 213, 1955, p. 425.

(8) T. Y. Liu et K. Hofmann, *Feder. Proc.*, 19, 1960, p. 227.

(9) W. M. O'Leary, *J. Bacteriol.*, 77, 1959, p. 367.

(10) Ce travail a été subventionné par le National Institute of Health (Bethesda) (Institute of Allergy and Infectious Diseases, Grant nos 28-38).

(*Laboratoire de Chimie, Faculté de Pharmacie de Nancy et Institut de Biologie physicochimique, Paris,* 5e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action de systèmes modèles producteurs de radicaux libres sur quelques stéroïdes.* Note(*) de MM. **Claude Nofre**, **André Revol** et **André Cier**, transmise par M. Henri Hermann.

Nous avons précisé les conditions qui permettent d'obtenir la 11-β-hydroxylation, la 11-oxydation et la formation de dérivés Δ-4-one-3 sous l'action de deux systèmes modèles à processus radicaliques. A la lumière de ces résultats, le mécanisme d'action du réactif d'Udenfriend apparaît plus complexe qu'une simple réaction de Fenton.

Dans deux précédentes Notes [1], [2] nous avons démontré l'action hydroxylante du système modèle d'Udenfriend (oxygène, ion ferreux, ascorbate) sur la désoxy-11 corticostérone et, dans les mêmes conditions, la 11-β-hydroxylation de l'α-hydroxy-17 désoxy-11 corticostérone, suivie de son oxydation en cortisone.

Ces premiers résultats nous ont incités à poursuivre cette étude avec quelques stéroïdes et à comparer les effets du réactif d'Udenfriend avec ceux d'autres systèmes à processus radicaliques, notamment le système peroxyde d'hydrogène-fer ferreux chélaté par l'éthylènediamine tétracétate disodique (EDTA) dont deux d'entre nous ont par ailleurs souligné la réactivité [3].

Le mode opératoire est analogue à celui précédemment décrit.

En solution acétonique, le substrat est introduit dans une solution tampon phosphate M/15 de pH 7,2; il est soumis suivant le cas, soit à une oxygénation de 1 h à 37° C en présence d'acide ascorbique (56.10^{-3}) d'EDTA (26.10^{-3}) et de sulfate ferreux ($5,2.10^{-3}$), soit à l'action du système peroxyde d'hydrogène — EDTA — fer ferreux, ces réactifs étant ajoutés au milieu aux concentrations relatives de 2-EDTA-Fe (II) et $4H_2O_2$ pour 1 partie de substrat.

Les stéroïdes ont été séparés par chromatographie sur papier Whatman n° 1.

Les techniques d'identification et de dosage, adaptées pour chacun à leur nature chimique, seront décrites dans un prochain Mémoire, elles ne peuvent être envisagées dans cette Note où sont simplement exposés les résultats obtenus.

Action sur les Δ-5-β-hydroxy-3 stéroïdes. — La Δ-5-β-hydroxy-3 épiandrostérone est transformée avec un faible rendement sous l'action des deux réactifs en des dérivés présentant une réaction positive à l'isoniazide et des spectres ultraviolets dont les maximums se situent à 240 mμ (alcool méthylique) et 280-290 mμ (acide sulfurique). Ces critères permettent d'affirmer qu'il y a eu oxydation en position 3 et transposition de la double liaison sur le noyau A pour conduire à des stéroïdes possédant une structure Δ-4-one 3.

Les isolements réalisés par chromatographie ne nous ont pas permis

toutefois de caractériser parmi ces dérivés la Δ-4-androstènedione-3.17 mais celle-ci, traitée dans les mêmes conditions, donne également l'un des métabolites isolés.

Cette réaction n'est pas toujours possible, aucun des deux systèmes n'attaque la Δ-5-prégnénolone qui demeure intransformée dans le milieu.

11-β-*hydroxylation.* — Mise en évidence avec le réactif d'Udenfriend sur le désoxy-11 cortisol (composé S) qui est oxydé avec un bon rendement en cortisol, cette réaction ne se produit qu'avec des substrats possédant déjà un groupement alcool tertiaire en C 17; elle n'a pas été obtenue notamment avec la désoxycorticostérone et la Δ-4-androstènedione. Elle est irréalisable, quel que soit le substrat, lorsqu'on substitue au réactif d'Udenfriend le système peroxyde d'hydrogène-fer ferreux chélaté.

11-*oxydation.* — Considérée comme une étape secondaire à la 11-β-hydroxylation, cette réaction a été retrouvée sur tous les substrats étudiés avec les deux systèmes modèles.

C'est ainsi que le cortisol conduit à la cortisone, la corticostérone à la déhydro-11 corticostérone et la β-hydroxy-11 Δ-4-androstènedione-3.17 à l'adrénostérone.

Parmi les autres réactions dont ces systèmes pourraient être responsables, nous n'avons pu caractériser ni l'hydroxylation en C 21 ni la coupure oxydative des chaînes latérales greffées sur des stéroïdes hydroxylés ou non en C 17.

D'autres réactions cependant sont à mettre sur le compte de l'activité des systèmes modèles. Des corps plus polaires que le substrat initial ont été décelés dans tous les cas, excepté la Δ-5-prégnénolone qu'on retrouve en totalité. Séparés par chromatographie, ces dérivés présentent encore les réactions caractéristiques des stéroïdes mais leur identification se heurte à des difficultés que l'absence de substances témoins ne nous a pas permis jusqu'à présent de résoudre.

L'ensemble de ces résultats permet de dégager les conclusions suivantes :

— La réactivité des deux systèmes sur le noyau stérol dépend, semble-t-il, de la polarité de la molécule et par tant du nombre de groupements hydrophiles substitués sur le noyau. En particulier, la présence d'un groupement en C 17 est indispensable pour obtenir la 11-β-hydroxylation.

— Si les deux systèmes modèles sont l'un et l'autre des réactifs oxydants par processus radicaliques au cours desquels intervient le radical libre HO [3], leurs effets ne sont cependant pas exactement superposables. Le réactif d'Udenfriend est le seul qui conduise à la 11-β-hydroxylation.

Celle-ci ne peut donc pas être uniquement attribuée aux radicaux libres hydroxyles engendrés par réaction de Fenton et l'action de ce système modèle doit procéder d'un mécanisme plus complexe.

— L'hydroxylation par mécanisme enzymatique s'effectuerait aussi par un mécanisme radicalique qui met en jeu l'oxygène moléculaire et

l'acide ascorbique et qui a été attribué à la formation de radicaux libres HO [4].

En fait, cette étude démontre que la présence de radicaux libres hydroxyles ne suffit pas pour réaliser ce type de réaction.

(*) Séance du 28 mars 1960.

[1] A. Cier, C. Nofre et A. Revol, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 542.

[2] A. Revol, C. Nofre et A. Cier, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2486.

[3] A. Cier et C. Nofre, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 1523.

[4] H. Kersten, W. Kersten et Hj. Staudinger, *Biochim. Biophys. Acta*, 29, 1958, p. 350.

(*Laboratoire de Chimie de la Section Technique du Service de Santé, 108, boulevard Pinel, Lyon, et du Laboratoire de Pharmacochimie, Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lyon.*)

PARASITOLOGIE. — Grasséella microcosmi *n. g. n. sp. Coccidie parasite de* Microcosmus sulcatus *Coqueb.* Note (*) de Mlle **Odette Tuzet** et M. **René Ormières**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Nous avons trouvé dans l'Ascidie *Microcosmus sulcatus* Coqueb. une Coccidie du type eimérien qui est la première Coccidie dont le cycle ait été observé chez les Tuniciers.

Harant (1931) ([1]) a bien décrit une Coccidie qu'il attribue au genre *Pseudoklossia* et qu'il nomme *P. legeri* dans la glande pylorique des *Polycarpa, Styela* et *Pyura*. Mais en 1936 ([2]) après avoir examiné un matériel abondant, il rapproche ces parasites des Chytridinées, parasites du rein des Molgules et crée, pour eux un genre nouveau : *Nephrococci-dioides* avec l'espèce *N. legeri*, éliminant ainsi l'idée du parasitisme des Ascidies par les Coccidies.

Le parasite a été vu fréquemment par nous dans l'épithélium hépatique et plus rarement dans les cellules intestinales.

Les plus jeunes stades observés sont des parasites de 7 μ présentant une extrémité allongée (*fig.* 1). Dans sa cellule hôte, le parasite s'accroît et dès la taille de 12 μ on peut voir la différenciation en microgamétocyte et macrogamétocyte.

Dans le microgamétocyte, la division nucléaire commence dès le stade de 12 μ (*fig.* 2), l'accroissement se continuant pendant que la multiplication nucléaire s'intensifie. Il y a finalement formation de sphérules denses de chromatine réparties à la surface du microgamétocyte dont la taille oscille entre 15 et 25 μ (*fig.* 3). Le parasite abandonne alors l'épithélium hépatique gagne l'estomac, puis l'intestin et il est évacué par le siphon cloacal.

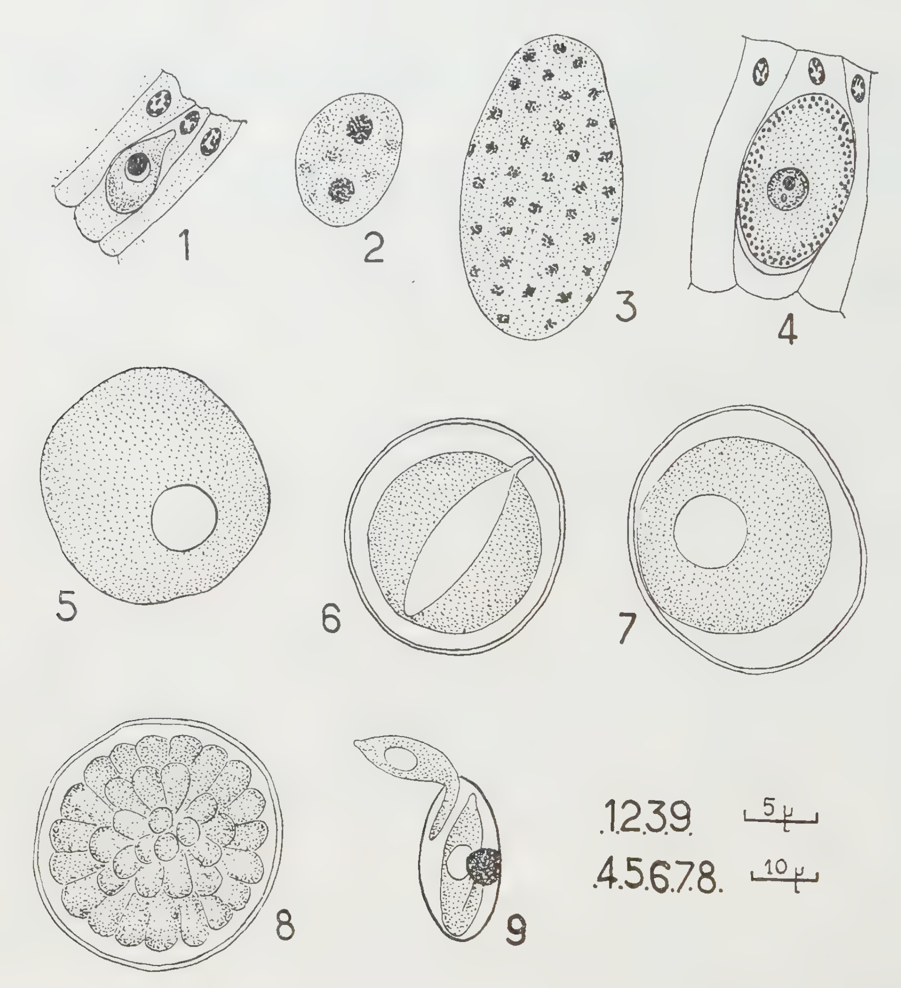
Le macrogamétocyte s'accroît et devient plus gros que le microgamétocyte dont il se distingue par la présence d'un noyau unique avec un gros nucléole enfermant deux ou trois nucléolins et de gros grains de paraglycogène, abondants surtout à la périphérie.

Le macrogamète atteint 30 à 40 μ et distend la cellule-hôte (*fig.* 4). Puis il quitte l'épithélium et tombe dans la lumière hépatique. Il sera expulsé, comme le microgamétocyte, par l'orifice cloacal.

C'est dans l'eau de mer que se poursuit le cycle; nous l'avons suivi dans les excrétats placés en chambre humide. On y observe les macrogamètes normaux non fécondés, sans coque (*fig.* 5) et des microgamétocytes mûrs. Puis on voit se former le fuseau de fécondation caractéristique des Coccidies (*fig.* 6) avec un cône de captation qui s'empare du microgamète. Un cône semblable a été décrit par exemple chez *Eimeria avium* (Hadley, 1911) ([3]) et *Eleutheroschizon duboscqui* (Chatton et Villeneuve, 1936) ([4]). Puis, le

syncaryon prend une forme sphérique (*fig.* 7). Il se divise ensuite et donne de nombreux noyaux qui, tous, émigrent à la périphérie.

Chaque noyau s'entoure de protoplasme. Il se forme ainsi des amas rayonnants, partant du centre, sans reliquat ookystique (*fig.* 8). L'ookyste se trouve finalement bourré de sphérules uninucléées de 5 à 6 μ de diamètre, les sporoblastes.



Au bout de 3 ou 4 jours en chambre humide, les spores sont achevées. Elles contiennent deux sporozoïtes et un très gros reliquat granuleux. Par légère pression, nous avons pu provoquer la sortie successives des deux sporozoïtes grâce à une ouverture apicale (*fig.* 8). Les spores sont ellipsoïdes.

Le sporozoïte mesure 14 μ de long et se termine en avant par un mucron arrondi; son noyau est clair et montre un nucléole.

Le cycle de la Coccidie du Microcosme se déroule donc successivement dans l'Ascidie et dans les excréments rejetés dans l'eau de mer.

Nous n'avons pu voir de schizogonie dans les tissus de l'hôte, malgré les nombreuses coupes qui ont été faites.

On peut donc émettre deux hypothèses : ou bien cette schizogonie n'existe pas, comme chez l'*Eleutheroschizon duboscqui*, parasite d'Annélides de l'étang de Thau, ou bien elle se déroule dans un deuxième hôte (peut-être un des Crustacés qui vivent nombreux sur les blocs de Microcosmes).

La gamogonie est du type eimérien pur. Par ses spores nombreuses dans les ookystes et contenant deux sporozoïtes, ce parasite doit être inclus dans le groupe des *Polyzoïca* et rattaché à la famille des *Pseudoklossiidæ* (Grassé, 1953) ([5]), dont il a un certain nombre de caractères et dont la schizogonie est inconnue chez la plupart de ses représentants.

Cette famille comprend un seul genre *Pseudoklossia* Lég. et Dub., parasite du rein des Mollusques Lamellibranches. Il est caractérisé par de petites spores, sphériques, à deux sporozoïtes sans reliquat sporal, par les gamontes agglomérés en amas dans une membrane commune.

La Coccidie des *Microcosmus* diffère par des détails importants du genre *Pseudoklossia :* ses spores sont grandes, ellipsoïdes, allongées, de 11 μ de long et il existe toujours un important reliquat sporal excentriquement situé. Les gamontes ne sont jamais agglomérés en amas. Les hôtes diffèrent beaucoup par leur organisation et leur écologie.

Nous en ferons donc un genre nouveau *Grasséella* ([6]) avec l'espèce *Grasséella microcosmi* n. g. n. sp.

(*) Séance du 28 mars 1960.

([1]) *Thèse*, Paris, série A, 1304, n° 2173, p. 1-165.

([2]) *Bull. Inst. Océan. Monaco*, n° 690, p. 1-4.

([3]) *Arch. f. Protist.*, 23, p. 7-50.

([4]) *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 833.

([5]) *Traité de Zoologie*, publié sous la direction de P.-P. Grassé, Masson, Paris, *Sporozoaires*, I, fasc. 2.

([6]) Nous dédions ce genre à M. le Professeur P.-P. Grassé, qui a créé la famille des *Pseudoklossiidæ*.

(*Faculté des Sciences de Montpellier.*)

VIROLOGIE. — *Influence de l'hypo- et de l'hyperthermie sur l'évolution de la poliomyélite de la souris. Relations entre neurovirulence et thermorésistance du développement viral.* Note (*) de MM. **André Lwoff**, **Paul Tournier**, Mmes **Marguerite Lwoff** et **Françoise Cathala**, présentée par M. Jacques Tréfouël [1].

La neurovirulence, déterminée par injection intracérébrale à la souris des variants thermorésistants de la souche MEF_1 du poliovirus type II, est supérieure à celle des variants thermosensibles. L'hyperthermie provoquée diminue la mortalité due aux variants thermorésistants. L'hypothermie provoquée augmente la mortalité due aux variants thermosensibles.

L'hyperthermie provoquée protège la souris contre les effets de l'injection intracérébrale du poliovirus type II, souche MEF_1 hautement neurovirulente [2]. A partir de la souche originelle, nous avons obtenu, par passages successifs sur cellule KB à 30, 27 et 25°, des souches capables de se développer à basse température et sensibles aux températures élevées [3]. Pour chacune des souches a été déterminé, dans des expériences de croissance à cycle unique, le rendement viral en fonction de la température. La thermosensibilité d'un virus est exprimée par les lettres rt suivies d'un nombre qui correspond à la température, supérieure à l'optimum, qui diminue le rendement de 90 %. Les valeurs du caractère rt des souches considérées, souche originelle et souche ayant subi respectivement deux et cinq passages à 25°, sont données dans le tableau. On y trouvera également la valeur de la dose létale 50 % déterminée par injection intracérébrale à des souris maintenues à 20° C.

Pour chacune des souches l'effet de l'hyperthermie et de l'hypothermie provoquées par séjour prolongé (un mois) à différentes températures a été recherché. La température interne des souris, normalement voisine de 37°,5, s'équilibre aux environs de 36° pour les animaux maintenus à 4°, et de 39° pour ceux maintenus à 35 ou 36°.

Des souris « swiss », de 14 à 17 g, sont injectées par voie intracérébrale sous anesthésie générale à l'éther. Elles sont ensuite maintenues 24 h à 20° avant d'être transférées à l'étuve ou à la glacière. A l'étuve, les souris disposent de deux biberons, l'un d'eau ordinaire, l'autre d'eau salée à 0,4 %.

L'examen du tableau montre que la neurovirulence, exprimée par la DL_{50}, est d'autant plus basse que la souche est plus thermosensible. Il montre surtout qu'une fraction importante des souris ayant reçu par exemple 100 DL_{50} de la souche rt 40°,2, hautement neurovirulente, peuvent être sauvées par l'hyperthermie. Ajoutons que les survivantes ne sont pas immunes : réinoculées après deux mois de séjour à 20°, elles meurent en effet comme les témoins. On y voit aussi que l'hypothermie

accroît notablement l'effet pathogène des souches thermosensibles atténuées. C'est ainsi que la mortalité provoquée par l'injection de 10^3 particules de la souche rt 38°,7 est de 16 % à 20° et de 73 % à 4°. La plupart des souris ont, avant la mort, présenté des paralysies périphériques. Il a été constaté par des titrages que le virus avait gagné la moelle épinière où il s'était abondamment multiplié. Les animaux ont donc bien succombé à une poliomyélite.

Neurovirulence en fonction du caractère rt *et influence de la température sur l'évolution de la poliomyélite de la souris.*

Poliovirus type II, souche MEF_1.			Mortalité en fonction de la température ([c]).			
rt ([a]).	DL_{50}.	n ([b]).	36°.	35°.	20°.	4°.
40°,2	2,4	240	20/50 40 %	15/20 ([d]) 75 %	40/40 100 %	–
39°,2	240	10^4	8/32 25 %	–	22/30 73 %	–
		10^2	–	–	0/10 0 %	4/10 40 %
38°,7	12 000	10^5	–	–	23/30 76 %	9/10 90 %
		10^4	–	–	15/30 50 %	18/20 90 %
		10^3	–	–	5/30 16 %	22/30 73 %

([a]) Pour l'explication de ce sigle, *voir* le texte.

([b]) Nombre de particules (unités formant des plages) injectées par voie intracérébrale.

([c]) A laquelle les souris sont maintenues pendant un mois.

([d]) Dont 5 dans les 10 jours qui ont suivi le retour à 20°.

L'étude de diverses souches virulentes et atténuées du poliovirus de type I a mis en évidence l'importance du caractère rt dans le déterminisme de la neurovirulence pour le singe et pour l'homme ([4]).

La neurovirulence du poliovirus type II pour la souris augmente lorsque s'accroît la résistance du développement viral aux températures élevées. Le caractère rt qui détermine la sensibilité de la reproduction virale à la température dans les cellules cultivées *in vitro*, affecte aussi le développement *in vivo*. Le fait que l'hyperthermie diminue et que l'hypothermie augmente la gravité de la poliomyélite expérimentale de la souris montre que le caractère rt, qui exprime la sensibilité du développement viral à la température, est bien l'un des facteurs qui gouvernent la neurovirulence.

(*) Séance du 28 mars 1960.

([1]) Ce travail a bénéficié de l'aide de la « National Foundation » des États-Unis d'Amérique et de l'Institut National d'Hygiène.

([2]) A. LWOFF, P. TOURNIER et J.-P. CARTEAUD, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1876.

([3]) N. GROMAN, A. LWOFF et M. LWOFF, *Ann. Inst. Pasteur*, 98, 1960, p. 351.

([4]) Y. KANDA et J. L. MELNICK, *J. exp. Med.*, 109, 1959, p. 9; A. LWOFF, *Bact. Rev.*, 23, 1959, p. 109; A. LWOFF et M. LWOFF, *Ann. Inst. Pasteur*, 98, 1960, p. 173; A. B. SABIN, in *Perspectives in Virology*, II, New-York, 1960 (sous presse); A. B. SABIN et A. LWOFF, *Science*, 129, 1959, p. 1287.

A 15 h 30 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité national de Cristallographie, la délégation française à la cinquième Assemblée générale de l'**Union internationale de Cristallographie**, qui aura lieu à Cambridge, Angleterre, du 15 au 24 août 1960, est composée comme il suit :

M. **Jean Wyart**, membre de l'Académie, président; M. **Félix Bertaut**, Mlle **Yvette Cauchois**, MM. **Gérard von Eller**, **Robert Gay**, **Stanislas Goldzstaub**, **André Guinier**, **André Herpin**, **Jean Laval**, **Charles Legrand**, **Vittorio Luzzati**, **Jean Philibert**, Mlle **Cécile Stora**.

Sur la proposition du Conseil national de la protection de la nature, la délégation française à l'Assemblée générale de l'**Union internationale pour la conservation de la nature et de ses ressources**, qui doit avoir lieu à Varsovie et Cracovie, Pologne, du 15 au 24 juin 1960, est composée comme il suit :

M. **Clément Bressou**, membre de l'Académie, président; MM. **Théodore Monod**, Correspondant, **François Bourlière**, **Jean Dorst**, **Gustave-Henri Lestel**, **Jean Lhoste** et, éventuellement, MM. **Henri Flon** et **André Reymond**.

La séance est levée à 16 h 10 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de février 1960.

(*Suite et fin.*)

Centre d'études mathématiques en vue des applications. B. Méthodes de calcul. II. *Calcul symbolique. Distributions et pseudo-fonctions avec une table de nouvelles transformées de Laplace*, par Jean Lavoine. Paris, Centre national de la recherche scientifique, 1959; 1 vol. 24 cm.

Traité d'électricité théorique. Tome III. *Principe de relativité et Lois générales de l'électromagnétisme et de l'électrodynamique*, par Marc Jouguet, in *Collection technique et scientifique du Centre national d'études des Télécommunications*. Paris, Gauthier-Villars, 1960; 1 vol. 24 cm (présenté par M. M. Roy).

République malgache. *Atlas des fossiles caractéristiques de Madagascar*, par Maurice Collignon. Fasc. V. *Kimmeridgien*. Tananarive, Service géologique, 1959; 1 vol. 26 cm.

Études relativistes. *Milieux conducteurs ou polarisables en mouvement*, par Henri Arzeliès et J. Henry. Paris, Gauthier-Villars, 1959; 1 vol. 25 cm.

Mécanique physique. I. *La mécanique des solides réels*, par Henri Le Boiteux. Préface de Maurice Roy. Paris et Liège, Librairie polytechnique Ch. Béranger, 1960; 1 vol. 22,5 cm (présenté par M. Maurice Roy).

Étude d'un dispositif destiné à améliorer l'utilisation de l'adhérence d'une locomotive électrique à courant continu, par Émile Musyck. Mol, Belgique, Centre d'étude de l'énergie nucléaire, 1958; 1 fasc. 24 cm.

Présidence du Conseil. Commissariat à l'énergie atomique. *Contribution à l'étude structurale et cinétique de la transformation lente d'un cristal de fer α ou d'uranium α*, par G. Donze. *Contribution à la géochimie de l'uranium dans les granites intrusifs*, par René Coulomb. *Étude des fluctuations d'aimantation dans le fer au voisinage de la température de Curie par diffusion des neutrons*, par Magda Ericson-Galula. Gif-sur-Yvette, Centre d'études nucléaires de Saclay, 1959; 3 fasc. 27 cm.

Colloque sur la géologie appliquée dans le Proche-Orient. Symposium on applied geology in the near East. Ankara, 14-17 novembre 1955. Le Caire, Centre de coopération scientifique de l'Unesco pour le Moyen-Orient, s. d.; 1 vol. 24,5 cm.

Sur les transformations conservant les volumes, par Georges Bouligand, in *Annali di Matematica pura ed applicata*, serie IV, tomo XLVIII, 1959. Bologna, Nicola Zanichelli, 1959; 1 fasc. 28 cm.

L'Université de Varsovie, 1808-1958, par Aleksander Gieysztor, Marian Strzemienski. Traduit par Jacques Birnberg. Krakowie, Drukarnia Wydawnicza W, 1958; 1 vol. 24,5 cm.

Studies on alkaline solutions of cellulose with special reference to cupriethylenediamine solutions, by H. Vink. Thèse. Uppsala, Institute of Physical Chemistry, 1960; 1 fasc. 30 cm.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de mars 1960.

Vorträge und Schriften. Nr 1 : *Alexander von Humboldt und die Astronomie*, von Diedrich Wattenberg. Nr 2 : *Vom Kaufmanns. Lehrling zum Astronomen Friedrich Wilhelm Bessel* (1784-1846), von Diedrich Wattenberg. Nr 3 : *Blick in die Sternenwelt* 1960. *Astronomicher Kalender der Archenhold-Sternwarte*, von Hellmut Winkler. Berlin-Treptov, Archenhold-Sternwarte, 1959; 3 fasc. 20 cm.

Archipel des Crozet. Étude. Albums de *photographies* et *cartes* par Robert Genty; 1 fasc. dactylographié et 2 albums, 27 cm (présenté par M. Donatien Cot).

Les rayonnements ionisants. Calculs techniques. Tables de valeurs numériques à l'usage des ingénieurs, radiologues, officiers, par Lucien Brunelet. Texte en 4 langues : français, anglais, italien, espagnol. Paris, Gauthier-Villars, 1960; 1 fasc. 24 cm.

Comité des travaux historiques et scientifiques. *Comptes rendus du Congrès des Sociétés savantes de Paris et des Départements tenu à Dijon en* 1959. Section des Sciences. Sous-Section de géologie. *Colloque sur le Crétacé supérieur français.* Paris, Gauthier-Villars, 1959; 1 vol. 25 cm.

Publications du laboratoire de photoélasticité. École polytechnique fédérale, Zurich. N° 7 : *La détermination purement optique des constantes* E, ν, G *des matières isotropes transparentes. Contribution à l'étude des plaques minces fléchies d'épaisseur brusquement variable*, par Marzio Martinola. N° 8 : *Ueber die experimentelle Bestimmung dreidimensionaler Spannungszustände*, von Walter Schumann. Zurich, Éditions Leemann, 1959; 2 fasc. 24 cm.

Étude expérimentale et théorique de la répartition des tensions dans les plaques circulaires fléchies d'épaisseur variable. par Henry Favre, Walter Schumann, Marzio Martinola. Lausanne, Édition de la Société du bulletin technique de la Suisse romande, 1960; 1 fasc. 30 cm.

Étude théorique de l'influence des réflexions intérieures sur la marche d'un rayon lumineux traversant une lame transparente soumise à des forces agissant dans son plan moyen, par Henry Favre. Extrait de *Ingénieur-Archiv*, 28 Band, 1959. Berlin, Göttingen, Heidelberg, Springer-Verlag; 1 fasc. 28 cm.

Les coléoptères du sol, par Henri Coiffait. Supplément n° 7 à *Vie et milieu*, Bulletin du Laboratoire Arago. Paris, Hermann, et Banyuls-sur-Mer, Laboratoire Arago, s. d.; 1 vol. 24,5 cm.

(*A suivre.*)